N° d'enregistrement au C.N.R.S.

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

à l'Université Pierre et Marie Curie - Paris 6e

PAR

Hervé BERTHOU

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE :

Étude des Effets Secondaires dans les Spectres de Photoélectrons 3d du Lanthane, du Cérium, du Praséodyme et du Néodyme.

SOUTENUE LE NOVEMBRE 1976 DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE

Melle Y. CAUCHOIS	PRÉSIDENT
M. R. DAUDEL	
M. C.K. JORGENSEN	EXAMINATEURS
Mme C. BONNELLE	
M. P. CARO	

N° d'enregistrement au C.N.R.S.

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

à l'Université Pierre et Marie Curie - Paris 6e

PAR

Hervé BERTHOU

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE :

Étude des Effets Secondaires dans les Spectres de Photoélectrons 3d du Lanthane, du Cérium, du Praséodyme et du Néodyme.

SOUTENUE LE NOVEMBRE 1976 DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE

Melle Y. CAUCHOIS	PRÉSIDENT
M. R. DAUDEL	
M. C.K. JORGENSEN	EXAMINATEURS
Mme C. BONNELLE	
M. P. CARO	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je remercie Mademoiselle Y. CAUCHOIS, Professeur à l'Université Paris VI, Directeur du Laboratoire de Chimie Physique, de m'avoir accueilli avec beaucoup de bienveillance lors de mes séjours en son laboratoire.

Madame C. BONNELLE, Professeur à l'Université Paris VI, a toujours témoigné le plus grand intérêt à mes travaux de recherche. Elle a consacré beaucoup de son temps à la réalisation et à la présentation de ce travail en me faisant bénéficier de ses conseils précieux, me permettant ainsi de le terminer dans les meilleures conditions. Je lui exprime ma profonde reconnaissance.

Voilà cinq ans que j'ai débuté dans la Spectroscopie Photoélectronique lorsque je suis devenu assistant de Monsieur C.K. JØRGENSEN, Professeur de Chimie Minérale à l'Université de Genève. Travailler sous sa direction m'a permis de connaitre et d'approfondir un visage de la Chimie dont j'ignorais tout en venant à Genève. Il m'a fait bénéficier de son immense expérience avec une grande patience; il m'a prodigué sans relache et souvent avec humour son enseignement, ses encouragements et ses avis si précieux. Qu'il voie en la réalisation de ce travail, l'expression de ma plus profonde reconnaissance et de mes plus sincères remerciements.

Je ne saurais oublier tous ceux qui de près ou de loin, m'ont apporté leur aide avec amabilité et efficacité, en particulier, Madame F. VERGAND, Madame C. SENEMAUD, Messieurs G. DUFOUR, R.C. KARNATAK et J.M. MARIOT, ainsi que Messieurs N. SPECTOR et J. WEBER dont j'ai mis à contribution la compétence afin de pouvoir présenter les résultats de calculs théoriques réalisés soit au "National Bureau of Standards" à Washington D.C., soit à l'Université de Genève. Mes remerciements vont également à Mademoiselle L. BALSENC qui a préparé certains des composés (ou complexes) de terre rare analysés dans ce travail.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548109_0014

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I. INTRODUCTION Page 1

I-1. La Spectroscopie Photoélectronique 1

I-2. Structures Secondaires 5

I-2-1. Démultiplication de l'Etat Final 6

I-2-2. Satellites 7

I-2-3. Les Signaux 2p des Eléments de Transition dans leurs Composés 10

I-3. Présentation de notre Travail: Cas des Signaux nd des Terres Rares Légères 14

CHAPITRE II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES 17

II-1. Description de l'Appareillage 17

II-2. Mode d'Introduction de l'Echantillon 19

II-3. Méthode d'Analyse 21

II-3-1. Acquisition des Données 21

II-3-2. Traitement des Données 24

II-4. Méthode d'Etalonnage des Energies d'Ionisation 24

II-5. Mesure des Intensités Relatives 26

II-6. Analyse sous Ultra-vide 27

CHAPITRE III. RESULTATS EXPERIMENTAUX 29

III-1. Introduction 29

III-2. Les Composés de Lanthane 30

III-3. Les Composés de Cérium, de Praséodyme et de Néodyme 32

III-4. Les Complexes des Métaux de Transition 34

CHAPITRE IV. DISCUSSION Page 54

IV-1. Introduction 54
IV-2. Calcul des Energies de Transfert 56
IV-3. Les Composés de Lanthane 59
IV-4. Les Composés de Cérium, de Praséodyme et de Néodyme 62
IV-5. Les Fluorures 65
IV-6. Stucture Electronique des Trifluorures de Lanthane et de Cérium 66

CHAPITRE V. RESULTATS THEORIQUES POUR LES CONFIGURATIONS $3d^9 4f^2$ (Pr.) et $3d^9 4f^3$ (Nd.) 72

V-1. Introduction 72
V-2. Modèle Théorique 74
V-2-1. L'Interaction Electrostatique 76
V-2-2. L'Interaction Spin-Orbite 78
V-3. Cadre Théorique Utilisé 80
V-4. Distribution des Niveaux d'Energie J des Configurations $3d^9 4f^2$ et $3d^9 4f^3$ 81
V-4-1. La Configuration $3d^9 4f^2$ 81
V-4-2. La Configuration $3d^9 4f^3$ 89
V-4-3. Caractères Communs aux deux Configurations étudiées 100
V-5. Etude Comparative des Résultats Théoriques et Expérimentaux 100

CHAPITRE VI. CONCLUSION 107

BIBLIOGRAPHIE 112

CHAPITRE I

INTRODUCTION

I-1. LA SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE

La spectroscopie photoélectronique ou " Electron Spectroscopy for Chemical Analysis " (ESCA) est née des premiers travaux réalisés vers la fin des années cinquante par K. SIEGBAHN et ses collaborateurs à l'Université d' Uppsala (1,2). Leurs résultats ont mis en évidence les grandes possibilités qu'offre cette méthode pour l'étude de la liaison chimique. Par sa souplesse d'utilisation et son application possible à d'autres domaines de recherche (3-6), elle a soulevé de par le monde scientifique un grand intérêt et de nombreux appareils d'utilisation plus souple que celui qu'avait mis au point le Professeur SIEGBAHN, ont été commercialisés.

Le principe de la spectroscopie photoélectronique est le suivant: l'échantillon, qui peut être solide, liquide (7,8) ou gazeux, est irradié par un rayonnement discret de longueur d'onde λ connue. Sous l'effet de ce rayonnement, les atomes présents dans l'échantillon sont ionisés; des électrons appelés photoélectrons sont émis, et leur énergie cinétique est analysée. Rappelons que l'énergie cinétique des photoélectrons E_c obéit à la loi de l'effet photoélectrique,

$$E_c = h\nu - I$$

où $h\nu$ est l'énergie du rayonnement incident; I, l'énergie d'ionisation (aussi appelée énergie de liaison) de l'électron éjecté, rapportée au niveau zéro des énergies cinétiques.

La spectroscopie photoélectronique permet l'analyse simultanée de toutes les couches électroniques pourvu que l'énergie

d'ionisation soit inférieure à hν. L'énergie du rayonnement incident détermine donc le domaine de travail ou d'analyse. On utilise le plus souvent comme source soit les photons ultra-violets (U.V.) émis par une lampe à décharge d'hélium I ou II, d'une énergie de 21,2 eV ou de 40,8 eV; soit le doublet Kα émis par une anticathode d'aluminium ou de magnésium, d'une énergie de 1486,6 eV ou de 1253,6 eV. Au premier domaine spectral, se rattache la dénomination spectroscopie photoélectronique moléculaire ou ultraviolette (U.P.S.), méthode qui fut développée par TURNER et ses collaborateurs (9) peu avant l'apparition de la spectroscopie photoélectronique par rayons X (X.P.S.).

De par la faible énergie des photons U.V., la méthode U.P.S. s'applique principalement à l'étude des orbitales les plus extérieures de molécules gazeuses, surtout organiques (9) ou à celle des densités d'états de valence dans les solides (10). Son avantage vient du fait qu'elle possède un grand pouvoir de séparation, de quelques dizaines de milli-électron-volt. Elle a permis d'observer la structure vibrationnelle des molécules et de confirmer les valeurs d'énergies d'ionisation de nombreuses orbitales moléculaires calculées théoriquement. Plus récemment, la spectroscopie photoélectronique U.V. a été utilisée pour l'analyse de composés solides, en particulier pour l'étude de la chimi- ou physi-sorption de molécules gazeuses sur des surfaces métalliques (11,12).

La spectroscopie photoélectronique X a l'avantage de permettre l'analyse des énergies de liaison tant des électrons du coeur que des électrons les plus extérieurs (ou de valence), mais elle ne possède qu'un pouvoir de séparation faible, de l'ordre d'un électron-volt. Il faut remarquer ici que la monochromatisation des rayons X, utilisée en parallèle avec des sources X de haute intensité, a permis d'améliorer cette séparation à 0,3 eV environ. Des effets chimiques prévus par la théorie et inobservés jusqu'alors ont pu ainsi être mis en évidence (13,14). Parallèlement, s'est fait sentir la nécessité d'utiliser d'autres sources

de rayonnement, car il est apparu que l'intensité des signaux photoélectroniques dépend beaucoup de l'énergie de la source excitatrice. Ainsi, quelques résultats ont été obtenus avec la raie M_ζ de l'yttrium (132,3 eV)(15) ou du zirconium (151,4 eV)(16) et l'emploi du rayonnement synchrotron est en voie de développement (17,18).

En général, la spectroscopie photoélectronique X est utilisée pour l'étude des corps solides. Etant donné l'ordre de grandeur des énergies cinétiques mises en jeu, les photoélectrons ne proviennent en moyenne que des premiers 20 à 30 Ångströms de l'échantillon bien que les rayons X le pénètre cent fois plus. Cette profondeur d'analyse assez faible est due au fait que les électrons en traversant la matière subissent des interactions inélastiques avec les atomes ou molécules du milieu. En d'autres termes, cette profondeur est fonction du libre parcours moyen des photoélectrons dans le solide. De ce fait, la spectroscopie photoélectronique est aussi une méthode d'analyse particulièrement appropriée à l'étude des surfaces (14,19).

On savait depuis longtemps grâce à la spectroscopie d'absorption de rayons X que l'énergie d'ionisation des différentes couches électroniques d'un élément varie presque linéairement en fonction (croissante) de l'état d'oxydation de cet élément. Nous rappèlerons brièvement les différences qui existent entre cette méthode d'analyse et la spectroscopie photoélectronique.

Au cours du processus de photoabsorption, un électron appartenant à une sous-couche atomique profonde nl est ionisé ou excité vers des états inoccupés de symétrie convenable. Une brusque augmentation du coefficient de photoabsorption, appelée discontinuité, se produit lorsque l'énergie du photon incident est juste suffisante pour amener un électron de la sous-couche nl au niveau de Fermi d'un métal ou au bas de la bande de conduction d'un semi-conducteur ou d'un isolant. La position énergétique de la discontinuité dépend donc à la fois de l'énergie de liaison

de la couche considérée et de la distribution des états inoccupés, alors que l'énergie d'un pic photoélectronique ne dépend que de la première. Par contre, ces deux processus conduisent à un état final de configuration assez analogue puisqu'il comporte dans l'un et l'autre cas une lacune en couche profonde.

De plus, l'intensité relative des signaux photoélectroniques associés à chacune des sous-couches nl d'un même élément est proportionnelle à la section efficace de photoionisation de cette sous-couche nl; plus la sous-couche est profonde, plus l'intensité du pic photoélectronique est élevée. Nous avons mesuré l'intensité relative des différents signaux photoélectroniques pour 77 éléments (20,21). Nos valeurs expérimentales pour chaque sous-couche nl semblent effectivement varier en fonction du numéro atomique comme les sections efficaces de photoionisation (22-28).

Enfin, la spectroscopie d'absorption X nécessite l'emploi d'échantillons très minces, homogènes, de quelques centaines d'Angströms à 0,1 µ d'épaisseur suivant le domaine spectral. La méthode X.P.S., quant à elle, exige que l'état de surface soit défini.

Il faut souligner que bien des résultats fondamentaux obtenus par spectroscopie photoélectronique étaient déjà connus en spectroscopie d'absorption ou d'émission de rayons X. Ainsi, on savait que la variation de l'énergie d'ionisation d'une sous-couche atomique profonde d'un élément présent dans différents composés, appelée déplacement chimique, est fonction non seulement de l'état d'oxydation mais aussi de sa charge fractionnaire, du champ cristallin (potentiel de Madelung), de la polarisabilité (6,29,30). En conséquence, pour un même état d'oxydation, l'énergie d'ionisation varie avec le ligande et ce, d'autant plus que la liaison est plus ionique, suivant en cela l'effet néphélauxétique (31).

A la suite de la création de la lacune primaire, un phéno-

mène de réorganisation non radiative peut apparaitre avec émission d'électrons secondaires; c'est l'effet Auger. Il est indépendant du rayonnement X incident et caractéristique de l'échantillon. L'énergie des transitions Auger varie fortement avec l'état chimique (32-34) et la spectroscopie Auger a été développée comme méthode d'analyse chimique qualitative (35,36).

Les premiers calculs théoriques de l'énergie d'ionisation des électrons internes ont été effectués dans le cadre de l'approximation du théorème de KOOPMANS (37), c'est-à-dire en supposant qu'au cours de l'émission d'un électron nl, les autres orbitales restaient "passives". Or les énergies d'ionisation ainsi calculées étaient nettement supérieures aux valeurs expérimentales. Un meilleur accord fut obtenu lorsqu'il a été tenu compte de la réorganisation du nuage électronique, c'est-à-dire de la contraction des orbitales atomiques ou moléculaires. En fait, il est nécessaire de calculer l'énergie totale du système ionisé en sous-couche nl. L'énergie d'ionisation est égale à la différence entre cette énergie et l'énergie du système à l'état fondamental. Parmi les méthodes de calcul existantes, la plus souvent utilisée est la méthode Hartree-Fock du champ auto-cohérent.

I-2. STRUCTURES SECONDAIRES

Les pics de photoélectrons sont le plus souvent accompagnés de signaux secondaires et la complexité des spectres varie suivant l'élément et la sous-couche étudiés. Différents processus peuvent donner lieu à des structures secondaires.

Celles-ci sont le plus souvent réparties en deux classes: dans la première se trouvent les signaux dus à des démultiplications caractéristiques de l'état final, c'est-à-dire de l'ion ionisé en couche plus ou moins profonde; dans la seconde tous les autres signaux secondaires sont regroupés sous le vocable "satellite".

I-2-1. Démultiplication de l'Etat Final

Il est évident que l'ionisation des sous-couches np et nd conduit à l'observation de deux signaux ($np_{1/2}$, $np_{3/2}$; $nd_{3/2}$, $nd_{5/2}$) par suite du couplage spin- orbite. Nous verrons que la séparation des signaux $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ peut varier assez nettement suivant le composé étudié.

Lorsque l'atome (ou la molécule) ionisé comporte une couche externe partiellement remplie, le spectre présente le plus souvent une structure de multiplet qui est due aux termes de répulsion interélectronique entre les deux couches incomplètes présentes à l'état final du processus de photoionisation (1).

Le premier exemple de démultiplication fut observée à Uppsala (1) pour les molécules O_2 et NO qui possèdent à l'état fondamental un spin total positif. Pour la molécule O_2, S = 1; les deux signaux observés dans le spectre de photoélectrons 1s correspondent aux deux termes de la configuration de l'état final caractérisé par S = 3/2 (quartet) et S = 1/2 (doublet). La démultiplication a donc été attribuée au couplage du spin de l'électron restant sur la couche 1s avec les électrons non appariés de l'orbitale moléculaire π_g.

Un effet de couplage analogue a été observé pour les signaux 3s des métaux de transition de la première série (6,38-43) et pour les signaux 4s et 5s des terres rares (44). Pour ces éléments, le couplage intervient entre la sous-couche ns et la sous-couche $3d^q$ et $4f^q$ partiellement remplie (31,45). Le calcul théorique (3-5,38,40) prévoit l'apparition d'une structure multiple; dans le cas des éléments de transition, la séparation entre signaux principal et secondaire est alors surestimée par rapport à la valeur expérimentale (souvent par un facteur deux). Un tel résultat fut obtenu lorsque l'on calcula l'interaction d'échange pour des ions libres par la théorie Hartree-Fock non-restreinte tenant compte du spin (40). On suggéra que la diminution de séparation était due à l'environnement chimique et que

plus la liaison entre l'ion métallique et le ligande était covalente, plus la séparation était grande (41). La première hypothèse fut démontrée incorrecte par les calculs récents sur les ions Mn^{2+} (46) et Cr^{3+} (47). En effet , l'accord entre les valeurs expérimentales et théoriques est bon si l'on tient compte des effets de corrélation dus à la réorganisation des électrons 3d ou/et del'interaction de configuration (46) à l'état final dans le calcul théorique.

Des démultiplications de ce type ont été aussi observées pour les signaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ des éléments de transition (48, 49). Dans le cas des signaux 3p de ces éléments, la répulsion interélectronique est de l'ordre de grandeur de l'interaction spin-orbite, et les signaux $3p_{1/2}$ et $3p_{3/2}$ ne sont pas clairement résolus. Pour expliquer la multiplicité, il est alors nécessaire de tenir compte de l'interaction de configuration (40,41) et à la configuration $3p^5 3d^q$ correspondent plusieurs termes dont les intensités sont proportionnelles aux coefficients de parenté fractionnaire (50).

De manière générale, la séparation entre les différentes composantes d'un même multiplet est d'autant plus grande que la couche ionisée est plus extérieure. Dans certains cas, le signal principal peut apparaitre seulement élargi ou de forme asymétrique (48,49).

I-2-2. Satellites

A la suite de l'ionisation primaire en sous-couche nl, il se produit une modification brusque du potentiel atomique, et tout se passe comme si le noyau possédait une charge Z+1 (51). Cette modification du potentiel provoque une réorganisation du cortège électronique; les différentes orbitales se contractent et la réorganisation peut s'accompagner de l'excitation ou de l'ionisation d'un électron appartenant à une couche plus extérieure, si l'énergie du photon incident est suffisante. Dans le premier cas, le processus est appelé "shake up", dans le second, "shake off" (cf. Fig.1).

Si un tel processus se produit, l'énergie cinétique du photoélectron nl est inférieure à celle qu'il aurait en l'absence d'excitation ou d'ionisation supplémentaire. Il apparait donc dans les spectres de photoélectrons des pics satellites qui accompagnent les signaux principaux vers les petites énergies cinétiques et qui correspondent donc à des énergies d'ionisation supérieures à celles des signaux principaux. L'intensité de ces satellites peut être calculée dans le cadre de l'approximation soudaine (52,53) dans laquelle les états initial et ionisé sont des états propres des Hamiltoniens à Z et à Z+1 électrons.

Considérons les composés d'ions métalliques, où des signaux satellites ne sont observés que dans les spectres de l'ion métallique central. Deux types d'effet shake-up sont possibles; l'excitation supplémentaire peut avoir lieu entre deux niveaux appartenant à l'atome central (38,40,44,54-58). Ce type de transition est monopolaire, ou encore obéit à la règle de conservation de symétrie (59). Nous le désignerons par effet de relaxation intra-atomique (60). L'excitation peut correspondre au transfert d'un électron d'une orbitale moléculaire des ligandes vers une orbitale de l'ion central. Nous désignerons ce processus sous le nom d'effet de relaxation inter-atomique (61-64) (cf. Fig.1). Ce dernier effet dépend très fortement de la structure électronique de l'ion métallique et du type de liaison qui intervient entre les ligandes et cet ion, donc du composé étudié. Pour que de telles transitions soient observables, il faut en effet que l'ion métallique possède des états électroniques vides suffisamment localisés ou susceptibles de le devenir en présence du trou profond. De plus, on doit s'attendre à ce que la distance entre le satellite et le signal principal soit d'autant plus petite que la liaison soit plus covalente, suivant en cela l'effet néphélauxétique (31).

On aurait pu envisager aussi un effet "shake-up" entre deux orbitales moléculaires centrées sur un même ligande; mais ce processus doit rester très faible par suite de la forte délocalisation de ces orbitales, et il n'est pas observé.

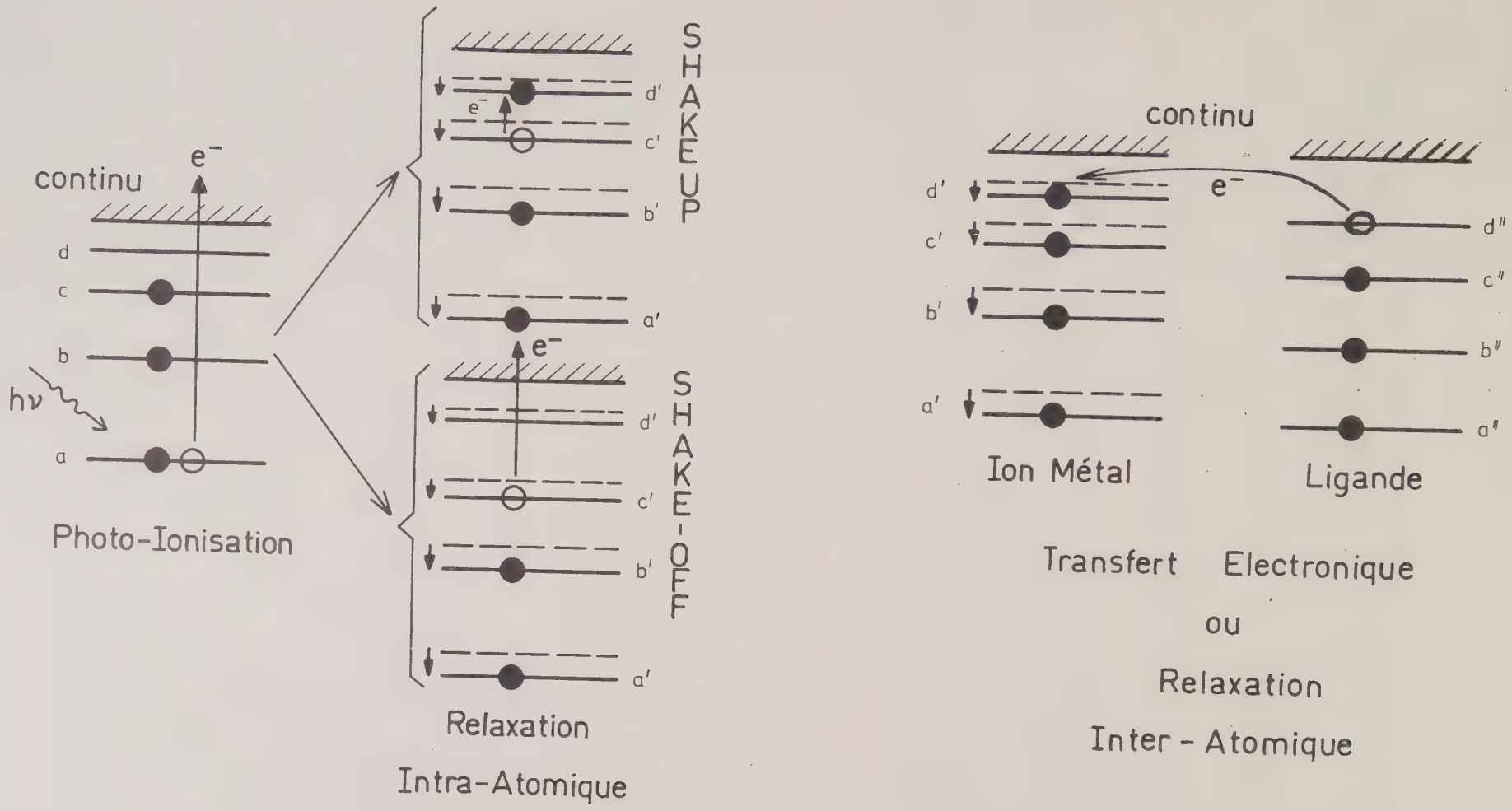


Figure 1.- Effets Secondaires

Enfin, il peut apparaitre vers les petites énergies cinétiques, à une distance du pic principal égale à l'énergie de plasmon $\hbar\omega_p$, des satellites qui correspondent à des électrons ayant excité une onde de plasma. La valeur de $\hbar\omega_p$ est généralement de l'ordre de 10 à 20 eV.

I-2-3. Les Signaux 2p des Eléments de Transition dans leurs Composés

Les premiers satellites qui aient été observés sont ceux qui accompagnent les signaux 2p des composés ou complexes de fer, de cobalt et de nickel paramagnétiques (6,54-56,58,65). Une différence importante apparait entre les spectres de photoélectrons 2p de composés diamagnétiques (S = 0) et paramagnétiques (S = 1) du nickel (II) (30). Les premiers ne présentent que les deux signaux principaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$; ceux-ci sont symétriques et distants de 17,2 eV. Outre les signaux principaux asymétriques séparés de 17,4 à 17,9 eV, les spectres des composés paramagnétiques présentent des satellites distants de 5,8 à 6,2 eV des précédents. Notons qu'en général, on constate une légère différence allant jusqu'à 1 eV entre l'intervalle satellite-pic principal du signal $2p_{1/2}$ et celui du signal $2p_{3/2}$. L'augmentation de la constante de couplage spin-orbite lorsque l'on passe de composés diamagnétiques à des composés paramagnétiques, peut être attribuée à la présence d'effets de répulsion interélectronique dans les seconds composés (66). Lorsque l'analyse est effectuée à haute résolution, il est possible de résoudre le pic principal en deux composantes. Ainsi dans le cas de l'oxyde de nickel NiO, le signal de photoélectrons $2p_{3/2}$ a été résolu en deux composantes distantes de 1,8 eV (67). Par ailleurs, aucune différence n'apparait entre les spectres des complexes octaédriques et tétraédriques (54,55,68).

Nous voyons sur cet exemple que différents types d'émission secondaire peuvent apparaitre sur un même spectre. Dans le cas de composés de Ni^{2+}, l'asymétrie du pic principal est due à des effets de démultiplication associés à la configuration $2p^5 3d^8$ (S = 1); il en est de même du signal distant de 1,8 eV du signal

Ni $2p_{3/2}$ dans NiO.

Des calculs théoriques (48a et b) ont montré que les signaux à 6 eV du signal principal sont trop éloignés de celui-ci pour être attribués à un tel effet de démultiplication.

Ces satellites ont été interprétés par des effets de relaxation intra- ou inter-atomique. Ainsi, certains auteurs les ont attribués à la transition 3d → 4s ou 4p du nickel (38,40,44,54-58). En fait, la transition doit être du type 3d → 4d pour que la règle de sélection monopolaire soit satisfaite (59). Par ailleurs, la distance entre le satellite et le signal principal varie trop peu dans une série de composés différents pour que l'on puisse interpréter les satellites par un effet de relaxation inter-atomique et il semble difficile de conclure.

Dans le cas des complexes de cobalt, nous retrouvons les mêmes phénomènes. Ainsi, les complexes diamagnétiques du cobalt (III) (S = 0) présentent seulement deux signaux Co $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ séparés par 15 eV, alors que cet écart devient égal à 16 eV dans les complexes octaédriques ou tétraédriques du cobalt (II) (S = 3/2) (6,56,68) et que les signaux principaux s'accompagnent de satellites distants de 4 à 6 eV. Dans les complexes quadratiques du cobalt (II) (S = 1/2), l'écart devient égal à 15,4 eV et aucun satellite n'est observé; seul le signal Co $2p_{3/2}$ présente un faible épaulement distant de 2 eV (69). Ces complexes quadratiques constituent un exemple de complexes paramagnétiques pour lesquels le spectre de photoélectrons 2p ne présente pas de satellites.

La variation du couplage spin-orbite de la couche 2p est également prononcée dans les complexes du fer (II). Ainsi, pour les complexes diamagnétiques, l'intervalle $2p_{1/2}$-$2p_{3/2}$ est égal à 12,9 eV alors que dans les complexes tels que $FeC_2O_4,2H_2O$ (S = 2), il devient égal à 13,7 eV et le pic $2p_{3/2}$ présente un épaulement à 3 eV. La même distinction se rencontre pour les complexes du fer (III): lorsque S = 1/2, la distance $2p_{3/2}$-$2p_{1/2}$

est égale à 13,5 eV alors qu'elle est 14 eV pour S = 5/2. Dans ce dernier cas, les signaux 2p s'accompagnent d'épaulements distants de 7 à 8 eV des premiers.

Dans les fluorures et oxydes des éléments de transition du début de la série, Sc (III) et Ti (III) (70-73), des satellites sont observés à une distance variant de 11 à 13 eV des signaux 2p ou 2s. Comme précédemment, ces satellites sont interprétés par un effet "shake-up", mais il est difficile de savoir si la relaxation est de type inter- ou intra-atomique. Toutefois, on peut penser qu'elle est de type inter-atomique étant donné l'absence d'électron 3d dans le scandium (III). La distance entre le satellite et le signal principal dépendrait à la fois des caractéristiques de la liaison et de la position des états 3d dans le solide. Il resterait à comprendre pourquoi aucun satellite n'est observé dans les spectres du vanadium (V), du chrome (VI) et du manganèse (VII).

Dans les composés de cuivre(II), les signaux photoélectroniques Cu 2p sont accompagnés par des satellites distants de 8 à 10 eV (58), alors que ces derniers n'apparaissent pas pour les composés de cuivre (I) (6,56). La répulsion interélectronique séparerait d'environ 2 à 3 eV les deux composantes de la configuration $2p^5 3d^9$ et les satellites sont donc là encore explicables par un effet de relaxation soit intra-atomique (38,40,44,54-56, 58) soit inter-atomique (62,63). Ainsi ces satellites ont été attribués (63) au transfert d'un électron du ligande vers le niveau vacant $3d_{x^2-y^2}$ qui intervient dans les bandes de transfert électronique des complexes du cuivre (II) (74,75). Mais il faut remarquer que si le satellite est dû au transfert électronique, la distance satellite-signal principal devrait diminuer alors qu'elle augmente du fluorure CuF_2 (7,5 eV) à l'oxyde (8,7 eV) puis à des composés plus covalents (56). Par ailleurs, dans quelques cas, le satellite présente une structure qui peut être liée à la présence simultanée des deux processus de relaxation inter- et intra-atomique (63). Très récemment, LARSSON (67) a

avancé l'hypothèse que les signaux principaux sont représentatifs de la configuration $2p^5 3d^{10}$ et les satellites, de la configuration $2p^5 3d^9$ dont la structure serait due à l'effet de démultiplication associé à cette configuration. Il justifie cette hypothèse par une stabilisation de la sous-couche 3d en présence d'un trou profond. Le satellite s'expliquerait alors par un transfert électronique à partir d'une orbitale 3d de l'ion métallique vers une orbitale moléculaire des ligandes, ce qui, d'après cet auteur, rendrait mieux compte des variations de distances entre le satellite et le signal principal et de l'intensité relative de ce satellite.

L'examen de l'ensemble des résultats observés pour les éléments de transition de la fin de la série et pour le cuivre (II) suggère que la présence d'électron 3d antiliant doit jouer un rôle important sur l'observation ou non de satellites dans les spectres photoélectroniques 2p. Ainsi, les composés de cuivre bivalent possèdent un électron fortement antiliant. Il en est de même dans certains composés de manganèse ou de nickel, tels que les cyclopentadiénures $M(C_5H_5)_2$ qui ont deux électrons antiliants et qui présentent des satellites, alors que le cyclopentadiénure de fer n'a pas d'électron 3d antiliant ni de satellite (76). Enfin, ceci permetterait d'expliquer l'absence de satellites dans les complexes quadratiques (S = 1/2) du cobalt et (S = 0) du nickel. En conclusion, pour cette série d'éléments, nous suggérons que les satellites soient dus à un effet "shake-up" inter-atomique lié à la présence d'orbitales 3d antiliantes partiellement vides.

De ce qui précède, il ressort que les effets de démultiplication et les phénomènes de relaxation intra- ou inter-atomique peuvent se superposer, mais dans le premier cas, la distance signal secondaire-signal principal est voisin de 2 à 3 eV, alors que dans le deuxième cas, cette distance varie entre 5 et 13 eV. Ceci permet de differiencer les structures dues à l'un ou l'autre phénomène.

I-3. PRESENTATION DE NOTRE TRAVAIL: CAS DES SIGNAUX nd DES TERRES RARES LEGERES

Le but de notre travail est l'étude des spectres de photoélectrons nd des terres rares et la recherche des analogies qu'ils peuvent présenter avec les spectres np des métaux de transition. Avant de préciser le thème exact de nos recherches, nous rapporterons certains résultats préliminaires obtenus pour le lanthane (77). Une étude des composés oxygénés de cet élément et du fluorure LaF_3, faite en collaboration avec le Professeur C.K. JØRGENSEN, nous a permis de mettre en évidence des satellites distants de 3,0 à 4,4 eV des signaux $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$, eux-mêmes séparés par 16,9 eV. Or ces composés sont diamagnétiques (S = 0) puisqu'à l'état fondamental la configuration électronique de l'ion La^{3+} est du type $(Xe)4f^{o}$. Il est utile de rappeler que nous n'avons pas observé de satellites dans les sels de césium (I) et de barium (II) dont les signaux 3d sont respectivement séparés par 14,05 eV et 15,3 eV. Nous avons vérifié que les satellites du lanthane ne peuvent être attribués à une transition Auger, car la distance satellite-signal principal reste la même quelle que soit l'énergie du rayonnement X incident.

WERTHEIM et ses collaborateurs ont proposé (78) d'expliquer ces satellites par le transfert d'un électron de la bande de valence vers la couche 4f vide. Indépendamment d'eux et simultanément nous avons de même attribué la présence de ces satellites à un effet "shake-up" inter-atomique qui correspond au transfert d'un électron de l'orbitale moléculaire la plus délocalisée des ligandes vers la couche 4f vide du lanthane (77). Le système ionisé contiendrait alors trois sous-couches partiellement remplies (λ du ligande, 3d et 4f du lanthane). Une interprétation semblable a été proposé ultérieurement par d'autres auteurs (79-81). Des signaux secondaires avaient été aussi observés pour le lanthane métallique (82) mais ils étaient dus à la présence superficielle d'oxyde de lanthane. A haute résolution et sous des conditions d'ultra-vide, le lanthane métallique présente des

satellites de faible intensité, mais ils sont distants d'environ 7 eV (83), et peuvent être interprétés par l'excitation de plasmons (84).

Lorsqu'il manque un électron dans une de ses couches internes, le lanthane (III) possède un champ central U(r) assez semblable à celui de cérium (IV). Or, les bandes de transfert électronique des complexes du cérium (IV), rouges et jaunes, présentent dans l'ultra-violet des intensités nettement plus élevées que celles des complexes de lanthanides (III) (en particulier du samarium, de l'europium, du thulium et de l'ytterbium) (85-87). Ce fait serait dû à un recouvrement plus grand des orbitales complètes des ligandes avec la couche 4f de cérium (IV) qu'avec les couches 4f des autres lanthanides. Ce recouvrement favoriserait un transfert électronique du ligande vers les états 4f de l'ion métallique et permetterait d'expliquer les spectres observés. Cette hypothèse semble de plus en accord avec la variation observée pour l'intensité des satellites du lanthane en fonction des ligandes (79); en effet, cette intensité croit avec la covalence.

Au cours de notre travail de thèse, nous nous sommes proposés d'étendre cette étude à un plus grand nombre de ligandes afin de vérifier si les résultats obtenus confirment ou non l'hypothèse proposée. Nous avons de plus porté notre attention sur les trois terres rares qui suivent le lanthane, cérium, praséodyme et néodyme. Pour ces éléments, on peut s'attendre à une modification du rôle de la couche 4f; l'interpénétration de la couche 4f avec les orbitales moléculaires des ligandes, donc l'intensité des satellites, peut être en effet fonction du nombre d'électrons présents sur cette couche.

En outre, par suite de la présence de deux couches partiellement remplies, nous pouvons nous attendre à observer une démultiplication de la configuration finale $3d^9 4f^q$ (q = 1, 2 ou 3), ce qui doit entrainer une plus grande complexité des signaux 3d

pour le cérium, le praséodyme et le néodyme que pour le lanthane (88).

Cette multiplicité des niveaux d'énergie pour le système ionisé a déjà permis d'expliquer les nombreux signaux observés pour les pics 4d des terres rares (79-81,89). Il est bon de rappeler que, dans le lanthane, les signaux 4d présentent également des satellites dont la distance et l'intensité semblent varier avec le ligande (79-81). A priori, on peut s'attendre à observer le même comportement avec les signaux 4d qu'avec les signaux 3d, mais les satellites 4d sont moins intenses que les satellites 3d; de plus, la résolution des signaux 4d est beaucoup moins bonne. Nous avons donc effectué essentiellement l'analyse des signaux 3d.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II-1. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

La figure 2 représente une coupe verticale du spectromètre VARIAN IEE-15; cet appareil comprend deux parties principales: la première, le sas d'entrée, permet l'introduction et le traitement de l'échantillon; la seconde, formée d'un corps cylindrique en alliage d'aluminium, épais de 10 mm, constitue le spectromètre proprement dit.

Le sas d'entrée (ou chambre de traitement) est fixé sur la face supérieure du spectromètre. Il se compose d'un cylindre à double paroi en acier inoxydable. Il est obturé par deux brides pleines en acier inoxydable. La bride supérieure supporte la vanne par laquelle est introduit l'échantillon. La bride inférieure est reliée au spectromètre par une vanne ultra-vide qui permet d'isoler le sas d'entrée et de le maintenir à la pression atmosphérique tout en gardant le spectromètre sous vide. Le sas présente transversalement trois ouvertures: à la première vient se fixer une deuxième vanne ultra-vide qui permet d'isoler le sas de son système de pompage (pompe turbomoléculaire PFEIFFER TVP 1000); la seconde est obturée par une fenêtre en saphir au travers de laquelle on peut voir l'échantillon; sur la dernière ouverture est fixée une jauge à ionisation BALZERS IMR 125.

Le spectromètre est logé dans un corps cylindrique, entouré extérieurement par un écran en μ-métal. Cet écran a pour rôle d'éliminer les composantes horizontales du champ magnétique terrestre. A l'intérieur du corps cylindrique se trouvent la source de rayons X, la chambre d'ionisation, l'analyseur et le système de détection. Sur sa base inférieure sont fixés une pompe

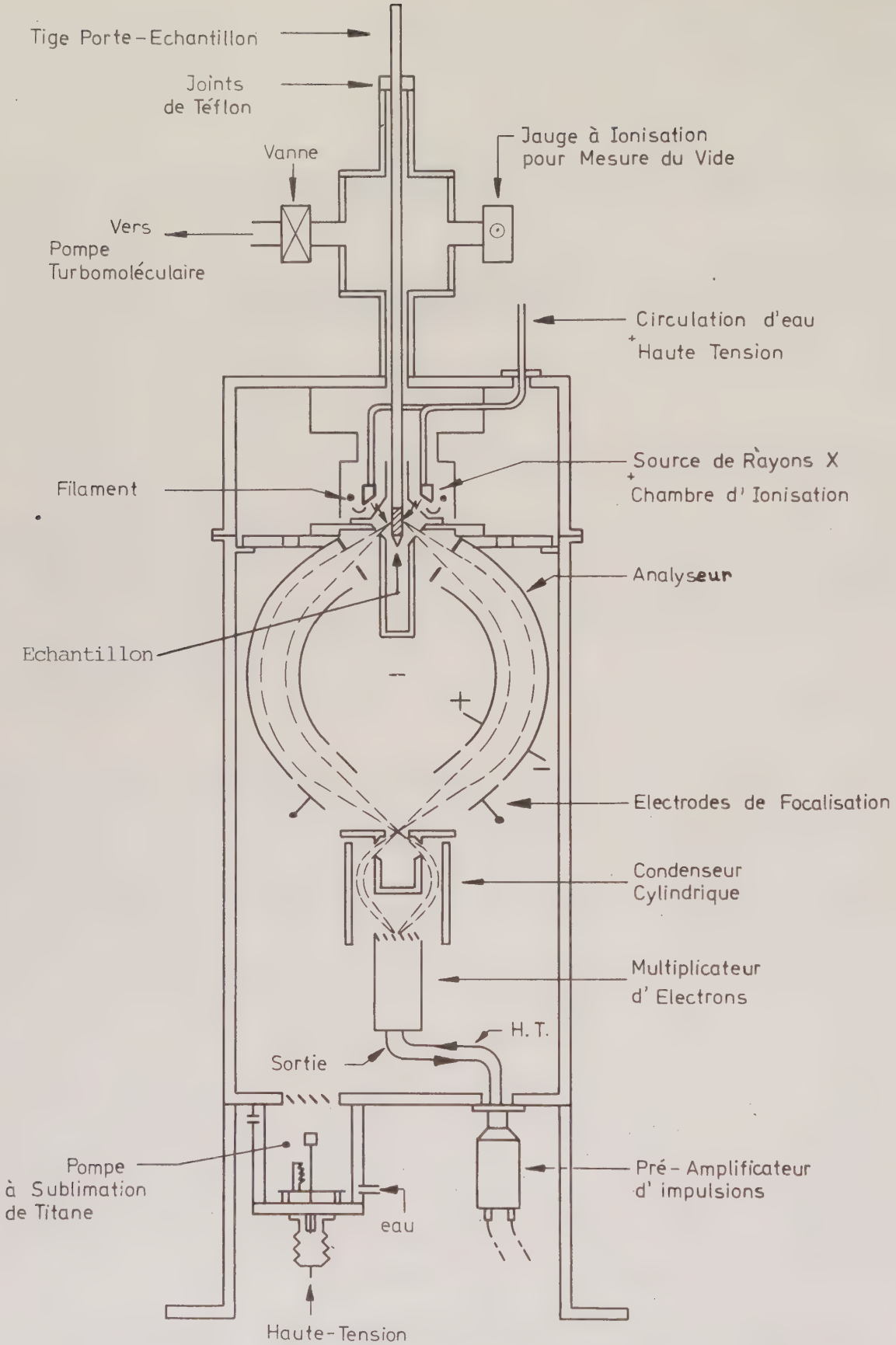


Figure 2.- Coupe Verticale du Spectromètre Photoélectronique

pompe à sublimation de titane, une jauge à ionisation pour la mesure du vide et le préamplificateur d'impulsions.

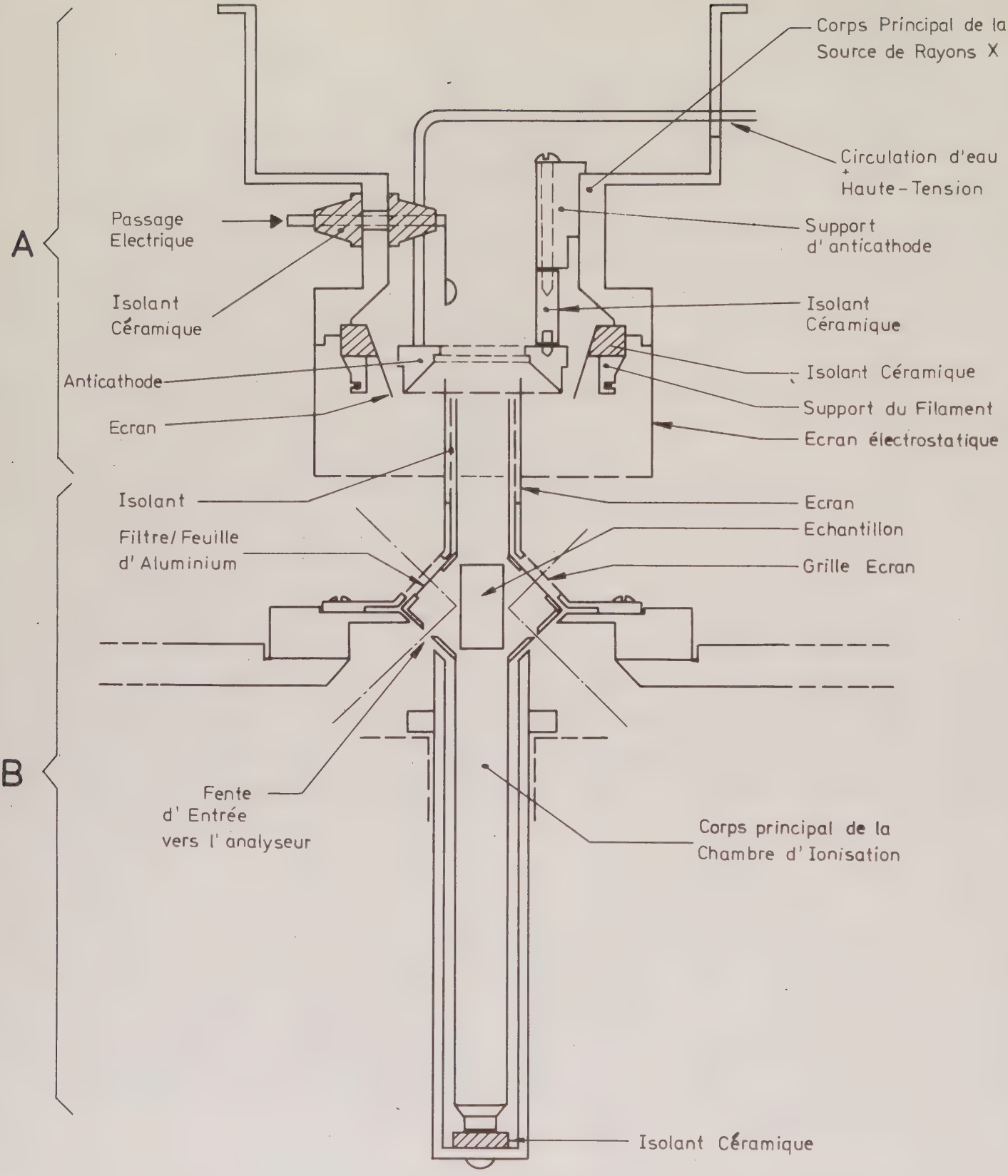
La source de rayons X est constituée d'une anti-cathode en forme d'anneau biseauté en cuivre, recouverte de magnésium (ou d'aluminium). Elle est creuse afin de permettre son refroidissement par une circulation d'eau (cf. Fig. 3). Un filament annulaire concentrique en tungstène émet des électrons (courant d'émission: 130 mA) qui, accélérés par un champ électrique de 11000 volts, viennent frapper l'anti-cathode.

La chambre d'ionisation est constituée d'un tube en cuivre qui présente au tiers de sa hauteur un renflement formé de deux cônes tronqués opposés par leurs bases (cf. Fig. 3). Lorsque l'échantillon est mis en position d'analyse, il se trouve au centre du volume défini par ce renflement. La partie cônique supérieure supporte une feuille d'aluminium de 2/100 mm qui filtre une grande part du rayonnement X continu. A la partie cônique inférieure est placée une fente qui sert de fente d'entrée de l'analyseur. L'échantillon est irradié sur une hauteur de 15 mm environ et sur 360° et les photoélectrons émis, du fait de l'angle solide défini par la fente d'entrée de l'analyseur, ne proviennent que d'une hauteur de 5 mm environ.

L'analyseur à déviation électrostatique est constitué par deux sphères concentriques en cuivre, maintenues à un potentiel égal mais de signe opposé. Huit électrodes de déflection électrostatique et une électrode cylindrique, placées respectivement avant et après la fente de sortie de l'analyseur, ont pour fonction de focaliser les photoélectrons sur la première dynode d'un multiplicateur d'électrons.

II-2. MODE D'INTRODUCTION DE L'ECHANTILLON

L'échantillon est soit un composé chimique sous forme de poudre amorphe ou cristallisée soit une feuille de métal pur ou traité par un procédé chimique donné. L'échantillon est collé



A_ Source de Rayons X

B_ Chambre d' Ionisation

Figure 3.- Coupe Verticale de la Source de Rayons X et de la Chambre d' Ionisation

sur du "scotch tape" (No 600P, 3M) qui recouvre un cylindre d'aluminium de 19 mm de hauteur et de 11 mm de diamètre. Ce cylindre vient se fixer au bout d'une tige composée de deux tubes en acier inoxydable, coaxiaux, soudés ensemble pour former une sorte de cryostat. Ce dispositif permet de refroidir ou de chauffer l'échantillon. La tige porte-échantillon est introduite dans le sas d'entrée à l'aide d'une vanne constituée de deux joints en téflon. Ces joints assurent par leur serrage l'étanchéité au vide, tout en permettant la mise en place de l'échantillon dans la chambre d'ionisation du spectromètre.

II-3. METHODE D'ANALYSE

II-3-1. Acquisition des Données

Après traversée de l'analyseur, les photoélectrons sont collectés par le multiplicateur d'électrons. Les impulsions qui leur correspondent sont préamplifiées puis amplifiées et enfin mises en forme dans un convertisseur analogique-digital avant d'être mises en mémoire dans le registre de données d'un minicalculateur VARIAN 620 L d'une capacité de 8000 mots.

Ce calculateur a été programmé spécialement pour le fonctionnement automatique du spectromètre VARIAN IEE-15. Le programme comprend deux parties principales, elles-mêmes divisées en plusieurs sous-programmes. La première partie dirige l'acquisition des données, la seconde, leur reproduction et leur traitement. La figure 4 présente un diagramme général de l'appareil.

L'acquisition des données se fait au maximum dans neuf régions, dont il est possible de faire varier les paramètres par l'intermédiaire d'un télétype. Ces paramètres sont choisis en fonction des signaux photoélectroniques recherchés et de l'élément étudié. Chaque région occupe au maximum 200 canaux. Elle peut être balayée plusieurs fois; ce nombre varie entre 50 et 150 suivant l'intensité des signaux analysés. Deux modes de balayage sont utilisables:- le mode "région par région", dans le-

quel tous les balayages demandés pour une région sont exécutés avant de passer à la région suivante.

- le mode "séquentiel" où toutes les régions sont balayées une fois l'une après l'autre jusqu'à épuisement du nombre de balayages demandé pour chaque région. Ce mode permet de tenir compte de la diminution de l'intensité des signaux due à une contamination superficielle de l'échantillon par un dépôt d'hydrocarbures provenant sans doute de l'échauffement du "scotch tape" sous l'effet du rayonnement. C'est ce dernier mode de balayage que nous avons généralement utilisé.

La distribution statistique de l'énergie cinétique des photoélectrons est analysée sur une largeur caractéristique de chaque région spectrale. Pour ce faire, nous introduisons les paramètres spécifiques suivants: énergie de liaison initiale et largeur de balayage (multiple de 18 eV). Selon l'énergie de liaison initiale , le calculateur détermine à l'aide d'une alimentation variable programmable, une tension fixe V_o qui est appliquée à l'échantillon afin de retarder les photoélectrons et de faire en sorte que leurs énergies cinétiques deviennent égales à 36 eV à l'entrée de l'analyseur, quelle que soit la région analysée. Ce pré-retardement maintient la résolution instrumentale constante sur tout le domaine d'étude. La tension V_o est donnée par l'expression suivante:

$$V_o = (h\nu - \phi) - I - 36 \text{ eV} = E_{cin} - 36 \text{ eV}$$

où $h\nu$ est l'énergie du rayonnement incident, ϕ, le travail de sortie d'un électron pour le spectromètre, I, l'énergie d'ionisation et E_{cin}, l'énergie cinétique.

A la tension V_o s'ajoute la tension ΔV qui détermine le domaine d'analyse. Elle est une fonction linéaire croissante de la largeur de balayage.

Le calculateur dirige donc pour chaque région spectrale, la variation de la tension V_o appliquée à l'échantillon ainsi que la tension de balayage ΔV. De plus, il accumule et intègre le

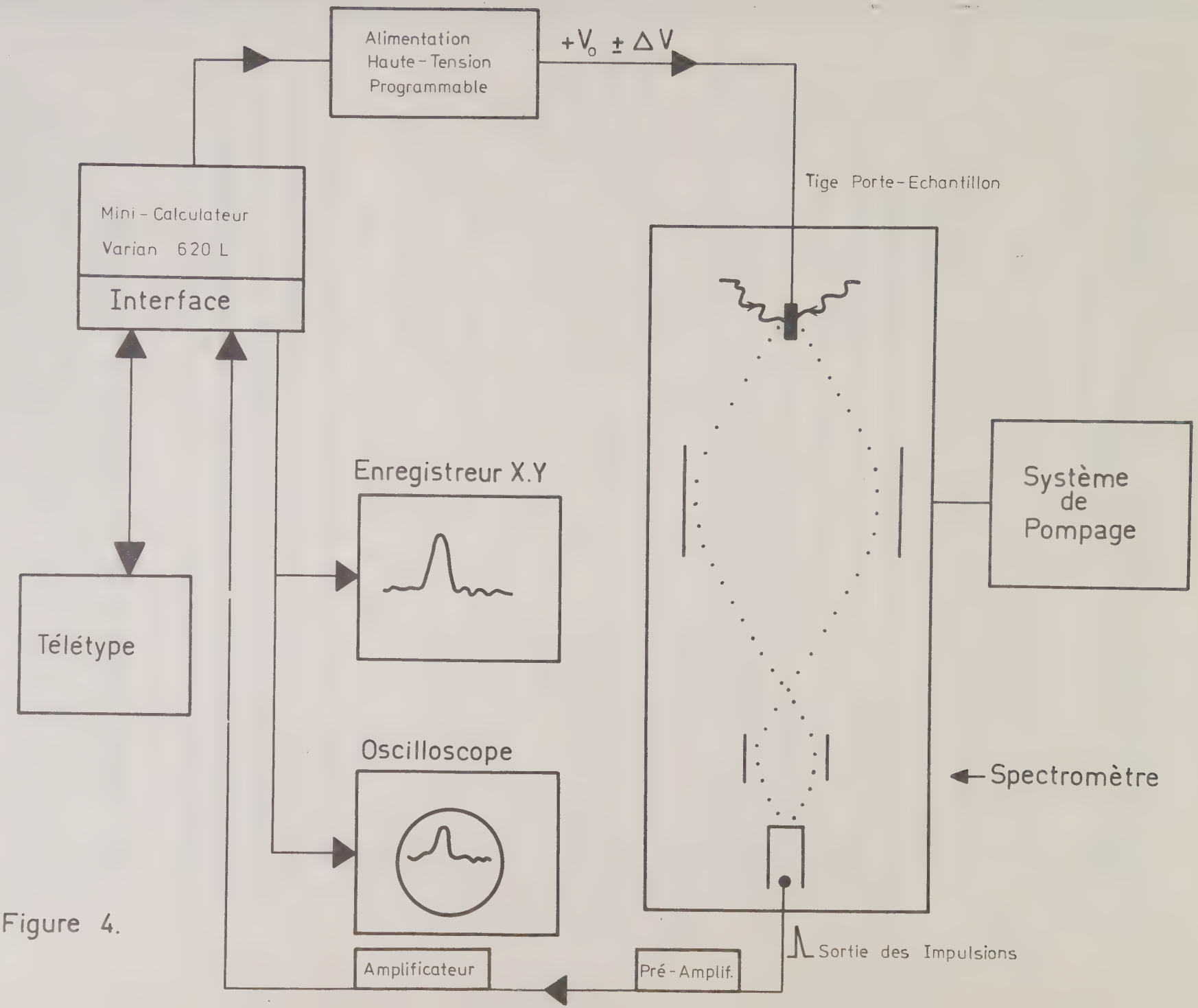

Alimentation
Haute-Tension
Programmable
$+V_0 \pm \Delta V$
Tige Porte-Echantillon
Mini-Calculateur
Varian 620 L
Interface
Enregistreur X.Y
Télétype
Oscilloscope
Système
de
Pompage
Spectromètre
Amplificateur
Pré-Amplif.
Sortie des Impulsions

Figure 4.

nombre d'impulsions receuillies par canal avant de les mettre en mémoire dans le registre de données.

II-3-2. Traitement des Données

Les signaux ont des formes assimilables le plus souvent à des courbes de Gauss (ou parfois de Lorentz) et se superposent au bruit de fond dû aux électrons diffusés inélastiquement. Le calculateur permet le traitement des spectres enregistrés. Ceux-ci peuvent être reproduits pour un examen préliminaire sur l'écran d'un oscilloscope multicanaux, puis reportés sur le papier millimètré d'un enregistreur X-Y. A l'axe des Y correspond l'intensité en impulsions par seconde, et à l'axe des X, l'énergie de liaison en eV.

La reproduction des spectres par l'enregistreur X-Y donne leur tracé à l'état brut. Le programme permet, par "lissage" d'en obtenir un tracé moyen. C'est sur ce dernier tracé que nous déterminons la position des maximums, c'est-à-dire les énergies I* des signaux photoélectroniques observés. La position des maximums peut être vérifiée sur les courbes donnant la dérivée première de l'intensité; cette opération peut être réalisée automatiquement par le calculateur et le tracé correspondant, être obtenu directement sur l'enregistreur X-Y.

Enfin, il est possible de faire imprimer séparément, ou de perforer sur bande, le contenu de chaque canal, c'est-à-dire le nombre d'impulsions enregistrées. Nous utilisons ces données pour déterminer la variation d'intensité de chaque spectre photoélectronique.

II-4. METHODE D'ETALONNAGE DES ENERGIES D'IONISATION

Il est nécessaire de choisir un signal de référence par rapport auquel rapporter les valeurs des énergies d'ionisation. En effet, les énergies I* sont mesurées par rapport au niveau de Fermi du spectromètre. Or, il est souvent utile de les connaitre

par rapport au niveau d'énergie cinétique zéro, afin de pouvoir les comparer à des valeurs théoriques ou à des résultats obtenus pour des composés gazeux.

Parmi les signaux utilisés comme référence, citons le pic 1s du carbone provenant de la contamination de l'échantillon par les hydrocarbures des huiles de pompes (1,2). Son énergie rapportée au niveau de Fermi a pour valeur 285 eV.

Un signal souvent utilisé est le pic $4f_{7/2}$ de l'or métallique (90). Son énergie par rapport au niveau de Fermi est de 83,8 eV. L'or est soit mélangé sous forme de poudre à l'échantillon soit vaporisé sur l'échantillon. On peut penser par ce moyen mettre en contact électrique avec l'appareil tout échantillon non-conducteur, et annuler ainsi l'effet de charge (91). En effet, un échantillon non-conducteur acquiert une charge positive due aux électrons qui en sont éjectés. Cette charge n'est pas entièrement compensée par les électrons diffusés par les parois de la chambre d'ionisation et, en équilibre dynamique, elle devient stationnaire. Il faut en tenir compte lors de la détermination des énergies d'ionisation.

Notons que dans l'un et l'autre cas, les énergies sont mesurées par rapport au niveau de Fermi et l'importance de l'effet de charge reste indéterminée (92).

Nous avons choisi d'utiliser comme échantillon de référence le "scotch tape" (No 600P, 3M), car cette bande auto-collante est constituée d'un polymère ne contenant que des groupements CH_2. Or, l'analyse par spectroscopie photoélectronique d'hydrocarbures gazeux (93) tels que le méthane, l'éthane, le cyclo-hexane et le benzène donne respectivement 290,8, 290,7, 290,3 et 290,4 eV pour l'énergie d'ionisation du carbone 1s. La faible variation de l'énergie d'ionisation avec la taille de la molécule suggère que l'énergie du signal C 1s doit être à peu près la même pour des hydrocarbures condensés et pour ces différentes molécules gazeuses (60,75). Nous avons alors proposé d'adopter pour l'énergie d'ionisation du carbone 1s dans le scotch tape la valeur I = 290 eV rapportée au niveau d'énergie

cinétique zéro (6,94)

Lorsque nous analysons un échantillon non-conducteur, nous observons non pas un signal mais deux signaux de carbone 1s, séparés par un intervalle C qui varie entre 0 et 5 eV. Suivant une hypothèse avancée par BREMSER et LINNEMANN (95), nous attribuons l'un de ces signaux (celui situé à droite) aux atomes de carbone du scotch tape, et l'autre à la présence d'hydrocarbures déposés sur l'échantillon lors de son analyse (96). Nous avons identifié cet intervalle C à la charge stationnaire qui apparait sur l'échantillon (94).

Ayant donc posé I(C 1s) = 290 eV, nous introduisons un facteur de correction Cst, qui est égal à la différence entre 290 eV et l'énergie d'ionisation I*(C 1s) la plus petite des deux signaux de carbone généralement observés, soit:

$$Cst = 290\ eV - I^*(C\ 1s)$$

Ce facteur de correction est ajouté à l'énergie de tous les signaux observés pour obtenir leur valeur par rapport au niveau d'énergie cinétique zéro, soit

$$I = I^* + Cst$$

Nous les corrigeons ensuite de l'effet de charge en soustrayant la quantité C. Finalement, nous obtenons:

$$I' = I^* + Cst - C = I^* - Cst' = I - C$$

L'introduction de la correction due à l'effet de charge nous a permis d'accroître la reproductibilité des mesures faites pour un même échantillon; ainsi, les valeurs des énergies d'ionisation varient de ± 0,2 eV au lieu de ± 0,5 eV sans correction.

II-5. MESURE DES INTENSITES RELATIVES

Pour mesurer les intensités relatives des signaux photoélectroniques d'un composé chimique donné, nous faisons la différence entre les nombres d'impulsions par seconde correspondant

aux points maximum et minimum du spectre. Cette différence est représentée par une certaine distance sur le papier millimètré de l'enregistreur X-Y. Nous pouvons donc mesurer directement sur les enregistrements la hauteur des signaux observés, diminuée du bruit de fond, puis calculer cette hauteur en nombre d'impulsions par seconde. Ayant posé que le signal du fluor 1s a pour intensité l'unité, nous avons déterminé l'intensité de signaux de référence secondaires tels que l'oxygène 1s, le sodium 1s,... etc (20,21). Les composés étudiés possèdent en général au moins un élément de référence. Connaissant l'intensité du signal correspondant en nombre d'impulsions par seconde et la valeur relative de cette intensité, nous obtenons un coefficient de normalisation en divisant la seconde valeur par la première. Nous multiplions ensuite les intensités (en nombre d'impulsions par seconde) des autres signaux par ce coefficient de normalisation pour obtenir leurs valeurs relatives ramenées à un seul atome. Nous avons ainsi mesuré les intensités relatives des signaux de 77 éléments, excités avec des photons Al Kα ou Mg Kα (21). Les intensités relatives mesurés varient entre ± 20 à ± 30 % et entre ± 10 à ± 15 % suivant que l'on utilise Al Kα ou Mg Kα.

L'intensité dépend fortement de l'état physicochimique de la surface de l'échantillon et varie suivant que l'on étudie une poudre amorphe, cristallisée, granulaire, ... etc (23). Cependant, la spectroscopie photoélectronique est une méthode d'analyse semi-quantitative. Elle permet de confirmer ou même de trouver la formulation chimique d'un composé, ou encore de mesurer l'adsorption d'un atome (ou d'un ion) sur un composé ou une surface métallique (97-99). Nous avons contrôlé ainsi la stoïchiométrie de nos échantillons.

II-6. ANALYSE SOUS ULTRA-VIDE

Pour obtenir dans de meilleures conditions expérimentales, le spectre de photoélectrons 3d de certains échantillons (praséodyme et néodyme métalliques, oxydes de lanthane (III) et de

cérium (III) anhydres), nous avons utilisé un spectromètre photoélectroniques AEI ES 200B. Cet appareil qui possède des pompes ioniques, permet de travailler sous un vide propre et très poussé (pression finale, de l'ordre de 10^{-10} torr). Les éléments métalliques ont été évaporés in situ et régénérés afin que l'intensité des pics d'oxygène et de carbone ls reste inférieure à 2 % du signal $3d_{5/2}$ du praséodyme ou du néodyme. Les oxydes ont été formés par oxydation lente (sous atmosphère contrôlée) des éléments métalliques évaporés sur du tantale. Les oxydes et le néodyme métallique ont été analysés à l'aide du rayonnement Mg Kα, le praséodyme métallique, à l'aide de Al Kα.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

III-1. INTRODUCTION

Un satellite dû à un effet shake-up se présente à une énergie d'ionisation supérieure à celle du signal principal; il se trouve donc à gauche de ce dernier. Conformément au Chapitre I nous appèlerons satellite tout signal secondaire qu'il soit situé à gauche ou à droite du signal principal. De plus nous admettrons que le signal principal est le plus intense.

Les signaux 3d du lanthane sont accompagnés de structures situées à gauche du signal principal. Par contre, nous verrons que pour les composés de cérium, de praséodyme et de néodyme, des signaux secondaires apparaissent à droite du signal principal, c'est-à-dire correspondent à une énergie d'ionisation inférieure à celle des signaux 3d. Par ailleurs, lorsque l'on étudie le spectre photoélectronique d'un ion central présent dans différents composés, on observe généralement une variation de l'intensité du satellite en fonction des ligandes alors que l'intensité du signal principal reste constante.

Dans les tableaux 1 à 4, nous indiquons pour les différents composés analysés les valeurs des énergies d'ionisation qui correspondent aux signaux principaux $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$ ainsi qu'aux satellites et autres signaux secondaires. Nous indiquons de plus la valeur de la charge présente sur l'échantillon, C, les demi-largeurs à mi-hauteur, ℓ, des différents signaux et les intensités relatives des satellites par rapport aux signaux principaux, $R(3d_{3/2})$ et $R(3d_{5/2})$; ces dernières sont exprimées par le rapport des hauteurs du satellite et du signal principal. Ces résultats

sont des valeurs moyennes de deux analyses ou plus pour chaque composé (100).

Nous avons ordonné les composés en fonction décroissante de l'énergie d'ionisation du signal $3d_{5/2}$. Pour les quatre terres rares étudiées, les énergies d'ionisation diminuent de façon assez semblable en fonction des ligandes, sauf pour les fluorures. En effet, le fluorure de lanthane possède l'énergie d'ionisation 3d la plus élevée. Par contre, pour les trois lanthanides suivants, le fluorure présente des énergies d'ionisation 3d relativement faibles par rapport à d'autres composés. Remarquons de plus que pour les fluorures de praséodyme et de néodyme, les signaux 3d sont larges et assez symétriques.

Nous avons aussi présenté dans le tableau 2, les résultats obtenus pour le cérium métallique oxydé et pour l'oxyde, l'hydroxyde et le fluorure de cérium (IV). Pour ces quatre composés, nous constatons que non seulement le cérium (IV) mais aussi le cérium (III) sont présents à la surface des échantillons. En effet, certains des signaux observés pour ces composés ont des énergies d'ionisation 3d voisines de celles qui sont mesurés pour le carbonate de cérium (III) (qui, lui aussi, présente des signaux dus au cérium (IV), cf. Tableau 2 et Fig. 6 et 7). La réduction du cérium (IV) en cérium (III) serait due à l'action du gaz carbonique ou de la vapeur d'eau de l'air ambiant, qui donne naissance à des hydroxycarbonates ou même à des oxycarbonates (101,102).

III-2. LES COMPOSES DE LANTHANE

Appelons ΔE, la distance entre les satellites et les signaux principaux; dans les composés de lanthane, ΔE décroit en fonction des ligandes suivant l'ordre,

$(U_{1-x})O_2 > La_2O_3$ anhydre $> F^- \simeq VO_4^{3-} > Cl^- \simeq (OCl)^{3-} \simeq Br^- \simeq La_2O_3,3H_2O \geq MoO_4^{2-} \simeq CrO_4^{2-} \simeq NaX_2LaCl_6 \simeq XeO_6^{4-} \simeq CrO_3^{3-} \geq AsO_4^{3-} \simeq LaB_6 \simeq BO_3^{3-} \geq CO_3^{2-} \geq PO_4^{3-} \simeq Mg_3La_2(NO_3)_{12},24H_2O \simeq$

$Ladip_2Cl_3 \gtrsim aca^- \simeq fuma^{2-} \simeq C_2O_4^{2-} \simeq SO_4^{2-} \gtrsim IO_3^- > LapdtcCl \gtrsim Fe^{II}(CN)_6^{4-} \simeq La(HMPA)_4(NO_3)_3$ (S-1)

(cf. Tableaux 1 et 5 et Fig. 5).

Si nous nous référons à l'intensité relative des satellites $R(3d_{5/2})$, la suite des ligandes est très différente et ainsi l'intensité relative augmente en fonction des ligandes selon l'ordre,

$F^- << MoO_4^{2-} < PO_4^{3-} \simeq AsO_4^{3-} \lesssim Fe^{II}(CN)_6^{4-} \simeq CrO_4^{2-} \lesssim IO_3^- \simeq (U_{1-x})O_2 \lesssim VO_4^{3-} \simeq La_2O_3$ anhy. $\simeq CO_3^{2-} \simeq BO_3^{3-} \simeq XeO_6^{4-} \lesssim SO_4^{2-} \simeq La(HMPA)_4(NO_3)_3 \simeq Mg_3La_2(NO_3)_{12},24H_2O \lesssim CrO_3^{3-} \simeq La_2O_3,3H_2O \simeq LapdtcCl < LaB_6 \simeq Ladip_2Cl_3 \lesssim C_2O_4^{2-} \simeq fuma^{2-} \simeq (OCl)^{3-} \simeq aca^- < Cl^- \simeq NaX_2LaCl_6 << Br^-$ (S-2)

Nous indiquons pour comparaison l'ordre des ligandes de la série néphélauxétique (31,103,104),

F^-, H_2O, $(CH_3)_2SO$, $(NH_2)_2CO$, NH_3, $NH_2CH_2CH_2NH_2$, $C_2O_4^{2-}$, NCS^-, Cl^-, CN^-, Br^-, N_3^-, I^-, $(C_2H_5)_2NCS_2^-$, $(C_2H_5O)_2PS_2^-$, $(C_2H_5O)_2PSe_2^-$ (S-3)

Nous constatons ainsi que la série (S-2) est très proche de la série (S-3). En effet, les anions IO_3^- et PO_4^{3-} seraient voisins des anions $(CH_3)_2SO$ et $(NH_2)_2CO$, et les anions $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$, MoO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, CO_3^{2-}, VO_4^{3-} et AsO_4^{3-} proches des anions $NH_2CH_2CH_2NH_2$ et $C_2O_4^{2-}$ dans la série néphélauxétique.

Rappelons que l'effet néphélauxétique est lié aux deux types de déformations que peuvent subir les orbitales d'une couche partiellement remplie, lorsqu'on passe de l'atome libre à l'atome présent dans un composé:

a). La modification de la charge fractionnaire portée par l'atome central d'état d'oxydation Z: elle devient inférieure à celle de l'ion gazeux M^{Z+}, ce qui entraine une dilatation de la

fonction radiale. En d'autres termes, les paramètres de répulsion interélectronique, proportionnels à $< 1/r_{12} >$, sont plus petits dans les composés (ou complexes) que dans les ions gazeux.

b).Une diminution de la densité électronique de la sous-couche partiellement remplie de l'atome central par suite d'un effet dit de "covalence restreinte par raison de symétrie". Cet effet, bien moins important que le premier, dépend du type de symétrie de l'orbitale moléculaire formée avec les orbitales ligandes, et il estproportionnel à la quantité $< 1/r >$.

En conclusion, l'effet néphélauxétique est lié à la fois à la charge fractionnaire de l'ion métallique central et au caractère non-liant ou anti-liant de la couche partiellement remplie.

Ces résultats ont été obtenus à partir de l'étude des bandes d'absorption (visible ou ultra-violette) des complexes des métaux de transition ou des lanthanides en solution aqueuse (86, 103). Il a été montré qu'au long de la série néphélauxétique (S-3) on passe d'un composé (ou complexe) plus ionique à un composé (ou co[illegible] , plus covalent.

Nous pouvons en conclure que dans le cas du lanthane, l'intensité relative des satellites est proportionnelle au caractère covalent (ou à la variation de covalence entre l'état fondamental et l'état final) de la liaison chimique qui intervient entre les ligandes et l'ion métallique central. Plus la liaison est covalente, plus l'intensité des satellites est élevée. Nous discuterons dans le chapitre IV la variation observée pour ΔE en fonction des ligandes.

III-3. LES COMPOSES DE CERIUM, DE PRASEODYME ET DE NEODYME

A partir des figures 6, 7, 8 et 9, nous constatons que la structure des signaux observés pour les composés de cérium, de

praséodyme et de néodyme est beaucoup plus complexe que celle observée pour les composés de lanthane (Fig. 5), surtout en ce qui concerne les signaux $3d_{3/2}$.

Cette structure multiple peut être liée en partie à l'interaction du trou 3d avec les électrons 4f présents. Ainsi, les composés de cérium (III) qui possèdent un électron 4f, ont un nombre quantique de spin total S égal à 1/2. Après ionisation d'un électron 3d, S devient égal à S ± 1/2 et l'on doit s'attendre à observer une démultiplication des signaux 3d. Il en est de même pour le praséodyme et le néodyme; nous en discuterons dans le chapitre V. Une autre caractéristique propre à ces trois terres rares est d'avoir des signaux secondaires placés à droite des signaux principaux, c'est-à-dire à l'opposé de ce qui est observé pour le lanthane.

Nous obtenons pour la variation de l'intervalle ΔE et pour celle des rapports d'intensité R(3d) avec les ligandes des séries très différentes de celles du lanthane (cf. Tableaux 7, 8, 9 et 5 et 6). Ainsi, les rapports d'intensité diminuent du bromure au fluorure de lanthane alors que ces rapports varient en sens inverse, quoique de manière assez analogue selon les ligandes, pour les trois autres terres rares. De plus, pour un même ligande (à l'exception du fluorure), l'intensité des satellites diminue du lanthane aux trois autres terres rares, et ceci plus fortement pour le chlorure et le bromure que pour les autres ligandes. Pour les fluorures en effet, le satellite augmente d'intensité du lanthane au néodyme. Enfin, la variation de l'intervalle ΔE lorsque l'on passe du lanthane au néodyme, est spécifique de chaque ligande ou classe de ligandes, et aucune règle générale ne peut être énoncée.

Le fluorure de cérium (III) constitue un cas particulier, car le satellite est situé à gauche comme pour les composés de lanthane, alors qu'il est à droite du signal principal pour les autres composés de cérium. Comme nous l'avons déjà mentionné, les fluorures posent un problème d'interprétation. Leur signaux

3d, bien que quasi-symétriques, sont trop larges pour être dus à un seul signal. Toutefois, la résolution en deux composantes est difficile à partir de nos spectres.

Dans le but d'apporter d'autres éléments de comparaison, nous allons considérer dans le prochain paragraphe les résultats concernant les complexes des métaux de transition du premier groupe.

III-4. LES COMPLEXES DES METAUX DE TRANSITION

Grâce à l'étude comparative de l'évolution des satellites dans les complexes des métaux de transition du premier groupe (6,54-56,61,67,69,72), nous pouvons relever les points suivants:

1). Du chrome au nickel, l'intervalle ΔE entre les satellites et les signaux photoélectroniques $2p_{3/2}$ diminue ainsi:
IO_3^- > O^{2-} > F^-hydraté ≃ $C_2O_4^{2-}$ > CrO_4^{2-} > MoO_4^{2-} > CO_3^{2-} > Cl^- > Br^- > I^- > aca^- > SO_4^{2-}hydraté ≃ NCS^-.

Cet ordre ne varie pas beaucoup d'un ion métallique à l'autre. Par ailleurs, l'intensité des satellites diminue à peu près dans l'ordre inverse, soit:
I^- ≳ Br^- ≳ Cl^- ≃ aca^- > O^{2-} > F^-hydraté > NCS^- > MoO_4^{2-} ≃ CrO_4^{2-} > CO_3^{2-} > IO_3^- > $C_2O_4^{2-}$.
En général, plus l'intervalle ΔE est grand, plus l'intensité des satellites est faible.

2). Pour les complexes du cuivre (II), l'intervalle ΔE diminue selon la série suivante:
Br^- > O^{2-} ≃ Cl^- > F^-hydraté > CO_3^{2-} ≃ CrO_4^{2-} ≃ NO_3^-hydraté > OH^- ≃ SO_4^{2-}hydraté > MoO_4^{2-} ≃ IO_3^- > aca^- > F^-anhydre ≃ SO_4^{2-}anhydre,
alors que l'intensité des satellites diminue selon:
aca^- > CO_3^{2-} > SO_4^{2-}anhydre > NO_3^-hydraté > F^-anhydre ≃ OH^- ≃ F^-hydraté > SO_4^{2-}hydraté > Cl^- > O^{2-} > MoO_4^{2-} > Br^- > CrO_4^{2-} > IO_3^-.

3). Pour un même ligande, nous observons en général une augmentation de l'intensité des satellites du manganèse au cobalt ou au nickel. Pour les complexes de cuivre (II), l'intensité a tendance à diminuer.

4). Pour un même ligande, l'intervalle ΔE tend à augmenter du manganèse au cuivre et ne varie presque pas du cobalt au nickel (avec peut-être l'exception des fluorures qui montrent un minimum pour le cobalt et le nickel).

A partir des points 1) et 2), nous constatons que les complexes de cuivre (II) se comportent assez différemment de ceux des métaux de transition.

Si nous comparons ces différentes séries avec celles que nous avons obtenues pour les composés des terres rares, nous remarquons que la série déterminée par la variation de l'intensité relative des satellites pour les métaux de transition est très analogue à celle observée pour le lanthane (S-2). Par contre, la série observée pour les trois autres lanthanides présente une certaine similitude avec les résultats obtenus pour les complexes de cuivre (II) (cf. Tableaux 7, 8 et 9).

D'une manière générale, aussi bien pour les terres rares que pour les métaux de transition, plus la distance satellite-pic principal, ΔE, est grande, plus l'intensité est faible. Notons que certaines règles générales concernant la variation de ΔE et de l'intensité des satellites, ont pu être énoncées dans le cas des métaux de transition; elles ne se retrouvent pas pour les terres rares pour lesquelles les variations ne présentent pas de systématique simple.

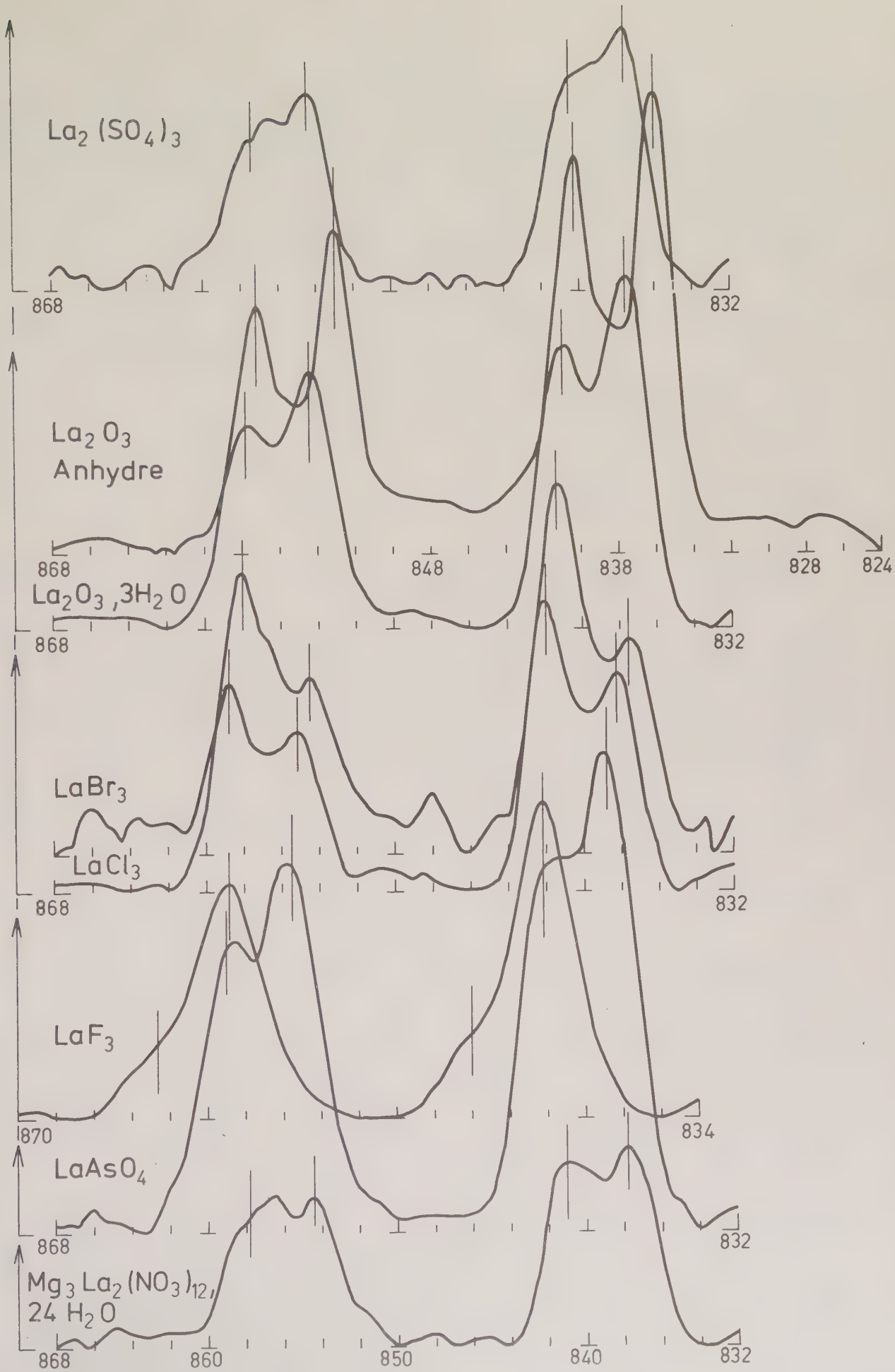
- Tableau 1 -

Energies d'Ionisation des Signaux Photoélectroniques 3d du Lanthane et Rapports d'Intensité des Satellites aux Signaux Principaux.

Composé	Cst	C	$3d'_{3/2}$	ℓ	$R3d_{3/2}$	$3d'_{5/2}$	ℓ	$R3d_{5/2}$
LaF_3	4,65	4,25	(862,9)	2,0	0,3	(846,1)	1,9	0,265
			859,0	1,8		842,2	1,7	
$La_2(SO_4)_3$	5,05	1,7	861,4	2,05	0,95	844,2	1,55	0,91
			858,4	2,05		841,2	1,6	
$Mg_3La_2(NO_3)_{12}$	4,55	1,25	861,1	1,8	0,86	844,3	1,6	0,913
			857,9	1,75		841,1	1,7	
NaX_2LaCl_6 (1)	4,85	2,1	861,2	1,5	1,33	844,5	1,5	1,315
			857,8	1,5		840,9	1,4	
$La(IO_3)_3$	5,1	2,0	860,8	1,6	1,09	843,9	1,6	0,82
			857,7	1,7		840,9	1,4	
$LaCl_3$	5,1	2,2	861,25	1,55	1,31	844,45	1,4	1,3
			857,6	1,5		840,8	1,4	
LaB_6	4,4	1,0	860,6	2,0	1,0	844,1	1,7	1,0
			856,6	2,0		840,7	1,7	
La_2O_3	4,6	0,8	861,8	1,2	0,76	844,8	1,2	0,86
anhydre			857,6	1,2		840,6	1,2	
$La_2(C_2O_4)_3$	4,6	2,05	860,5	1,45	1,06	843,7	1,4	1,09
			857,3	1,5		840,6	1,5	
$LaBr_3$	4,9	1,9	860,7	1,5	1,58	844,1	1,45	1,675
			857,2	1,65		840,5	1,6	
$La_4(Fe(CN)_6)_3$	4,85	1,15	860,1	1,6	0,91	843,3	1,6	0,78
			857,25	1,6		840,5	1,6	
$La_2(MoO_4)_3$	5,0	2,0	860,9	1,7	0,78	844,1	1,75	0,71
			857,5	1,8		840,5	1,65	
$LaBO_3$	3,8	2,05	860,45	2,1	0,82	843,75	1,75	0,88
			857,25	1,8		840,45	1,65	
$LaAsO_4$	4,7	2,3	860,65	1,55	0,76	843,85	1,65	0,76
			857,3	1,65		840,45	1,5	

Composés de Lanthane

Figure 5



- Tableau 1 -
(suite et fin)

Composé	Cst	C	$3d'_{3/2}$	ℓ	$R3d_{3/2}$	$3d'_{5/2}$	ℓ	$R3d_{5/2}$
La aca_3 (2)	4,95	1,15	860,4	1,7	1,08	843,5	1,7	1,21
			857,1	1,7		840,4	1,7	
La_2fuma_3 (2)	4,9	1,8	860,6	1,65	1,09	843,5	1,6	1,13
			857,4	1,7		840,4	1,55	
$La_2(CO_3)_3$	4,6	2,05	860,3	1,6	0,88	843,55	1,5	0,87
			857,0	1,55		840,35	1,5	
$LaPO_4$	4,6	3,5	860,3	1,65	0,76	843,5	1,6	0,76
			857,0	1,5		840,3	1,45	
$Ladip_2Cl_3$ (2)	4,6	1,3	860,2	1,6	1,06	843,4	1,55	1,03
			857,0	1,7		840,2	1,6	
La(pdtc)Cl (2)	4,5	2,1	859,75	1,75	0,98	843,0	1,7	0,96
			857,2	1,65		840,15	1,6	
$LaVO_4$	4,2	2,0	860,6	1,5	0,72	843,9	1,4	0,85
			856,7	1,6		840,1	1,6	
LaOCl	4,4	2,3	860,6	1,6	0,97	843,7	1,55	1,165
			856,9	1,7		840,1	1,6	
$LaCrO_3$	4,9	1,75	860,25	1,3	0,88	843,45	1,6	0,95
			857,05	1,8		839,95	1,9	
$La_4(XeO_6)_3$	4,4	1,8	860,3	1,85	0,84	843,4	1,65	0,88
			856,8	1,85		839,9	1,65	
$La_2(CrO_4)_3$	4,8	1,6	859,3	1,75	0,87	843,1	1,8	0,79
			856,2	1,3		839,55	1,4	
$La(HMPA)_4(NO_3)_3$ (2)	4,1	1,7	859,15	1,8	0,985	842,3	1,8	0,91
			856,3	1,65		839,5	1,6	
$La_2O_3,3H_2O$	5,0	2,0	860,0	1,6	0,95	842,8	1,9	0,96
			856,6	1,8		839,2	1,8	
$La_xU_{1-x}O_2$ (3)	4,85	2,2	860,2	1,6	0,725	843,3	1,45	0,83
			855,75	1,45		838,9	1,35	

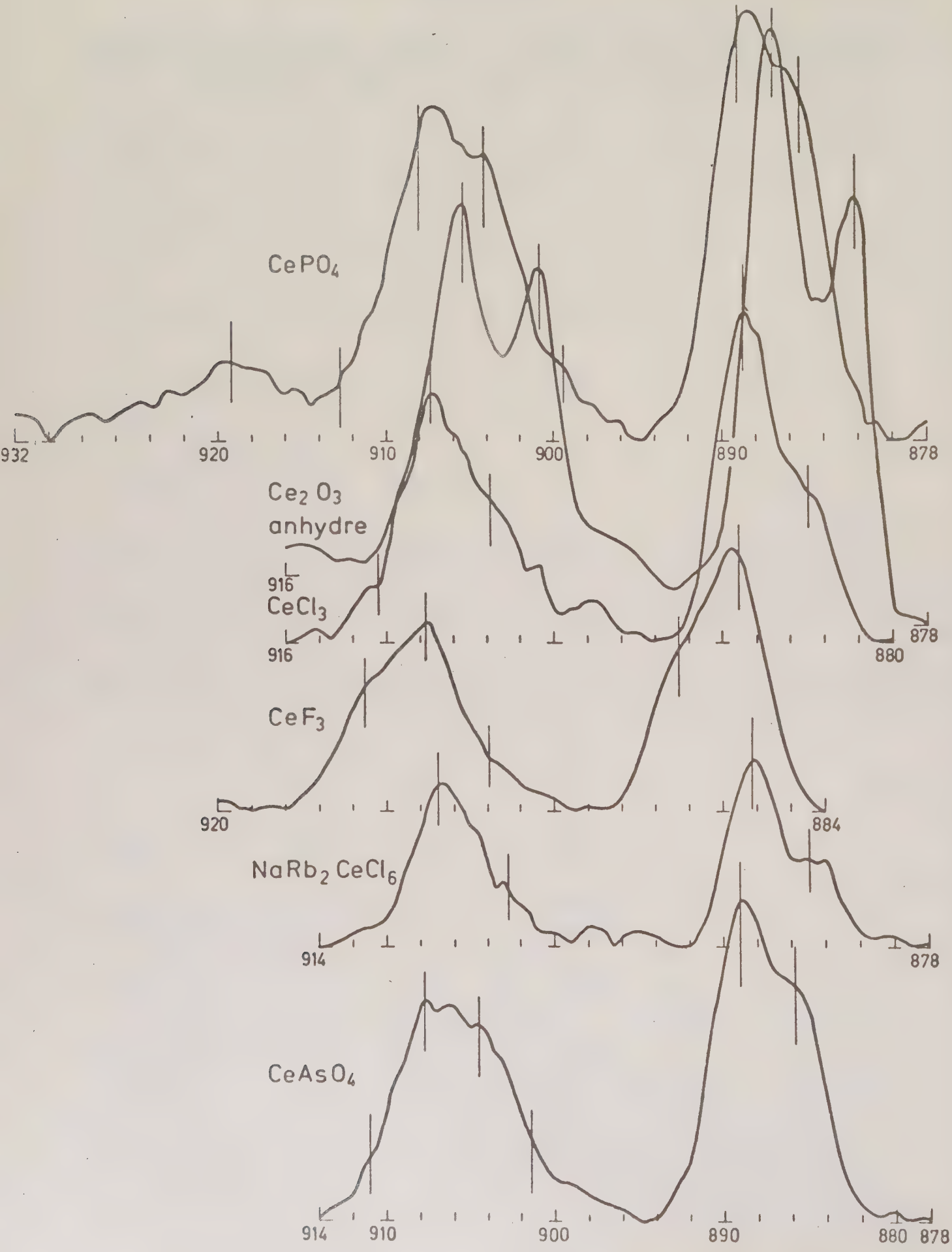
Notes: (1) X = Cs, Rb et Tl; (2) aca.= acétylacétonate; fuma.= fumarate; dip.= 2,2'-dipyridyl; pdtc.= pipérazine bis-dithiocarbamate; HMPA. = hexaméthyl phosphoramide, $OP(N(CH_3)_2)_3$; (3) x = 0,25, 0,5, 0,6 et 2/3

- Tableau 2 -

Energies d'Ionisation des Signaux Photoélectroniques 3d du Cérium et Rapports d'Intensité des Satellites aux Signaux Principaux.

Composé	Cst	C	$3d'_{3/2}$	ℓ	$R3d_{3/2}$	$3d'_{5/2}$	ℓ	$R3d_{5/2}$
NaX_2CeCl_6	4,95	2,1	(912,9)	1,65	0.37	(893,5)	1,3	0,495
			910,0	2,0		891,4	1,6	
			(906,5)	1,85	0,49	(887,6)	1,6	0,46
$CeCl_3$	4,25	1,85	(912,8)	1,9	0,23	----		
			909,65	2,1		891,1	1,95	
			(905,9)	1,9	0,545	(887,4)	1,8	0,46
Ce_2O_3	4,2	1,2	909,6	2,1		891,0	1,9	
anhydre			(905,0)	1,6	0,88	(886,4)	1,4	0,75
$CeBO_3$	3,4	1,7	909,0	2,15		891,0	1,9	
			(905,3)	2,05	0,69	(887,4)	2,0	0,67
$Ce_2(MoO_4)_3$	4,4	1,4	909,1	1,8		890,9	2,0	
			(905,4)	1,75	0,75	(887,5)	2,0	0,785
$Ce_4(Fe(CN)_6)_3$	4,9	1,2	910,1	2,5		890,9	2,0	
			(906,0)	2,4	0,66	(887,7)	1,9	0,48
$Ce_2(C_2O_4)_3$	4,75	1,8	(913,7)	2,1	0,25	----		
			909,35	2,3		890,85	1,9	
			(905,2)	2,0	0,4	(887,25)	2,0	0,45
$CeBr_3$	4,5	1,7	910,4	2,0	0,95	----		
			907,6	1,95		890,8	1,9	
			(903,5)	2,2	0,32	(887,1)	2,0	0,425
$CeAsO_4$	3,95	2,45	909,2	1,7		890,6	1,85	
			(906,0)	1,8	0,86	(887,3)	1,9	0,74
			+ 902,9 IV?					
Ce_2fuma_3	4,65	1,6	909,65	2,1		890,55	2,05	
			(906,0)	2,0	0,68	(887,15)	1,9	0,535
$CePO_4$	4,7	2,3	(912,8)	1,75	0,31	----		
			909,05	1,8		890,5	1,55	
			(905,5)	1,8	0,81	(887,25)	1,6	0,78

Composés Cerium (III) Figure 6

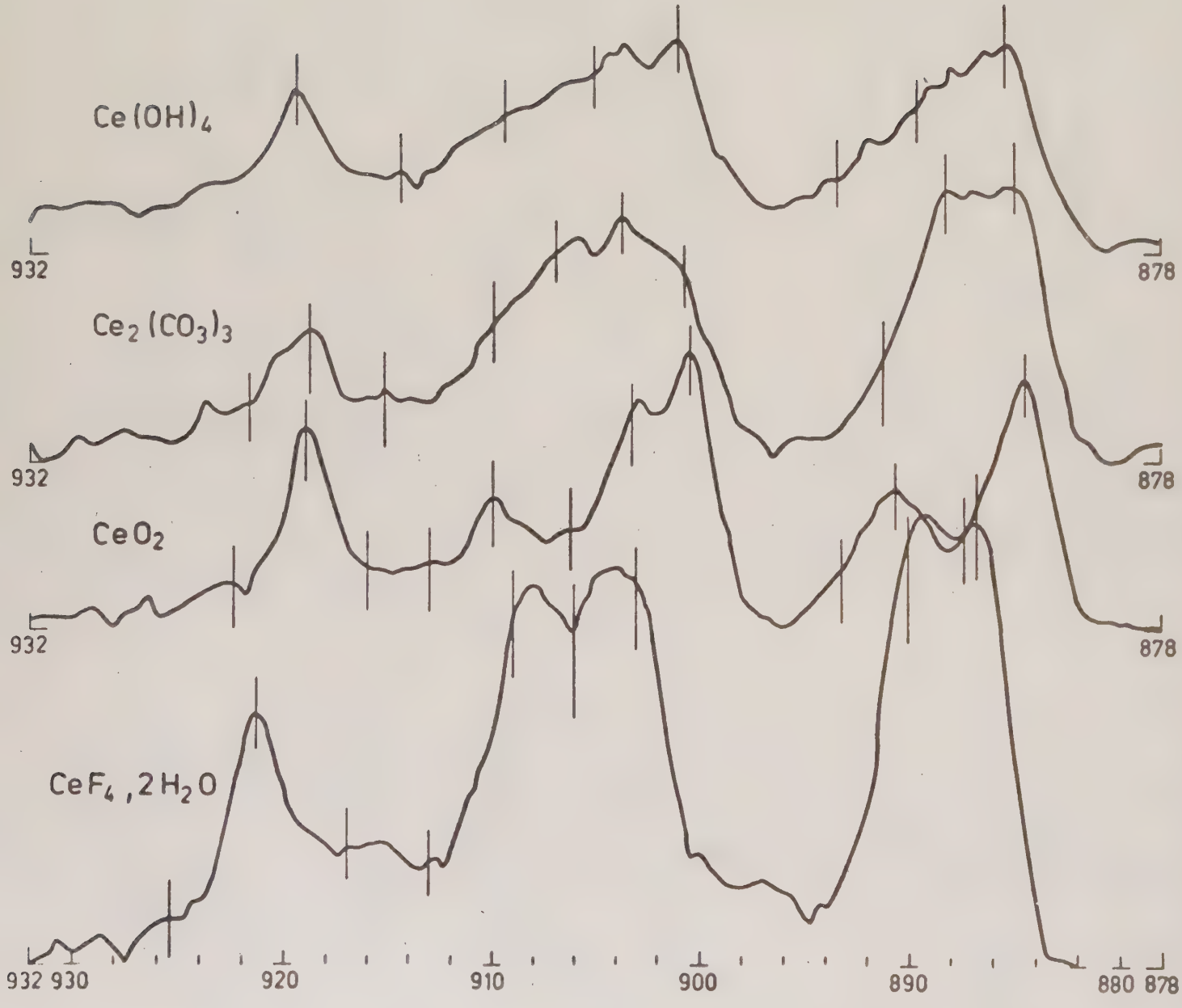


- Tableau 2 -
(suite)

Composé	Cst	C	$3d'_{3/2}$	ℓ	$R3d_{3/2}$	$3d'_{5/2}$	ℓ	$R3d_{5/2}$
$CeVO_4$	4,3	1,4	(912,4)	1,9	0,42	(894,3)	1,95	0,27
			908,8	2,0		890,4	2,0	
			905,1	2,0	1,07	(887,2)	1,9	0,8
			+902,4	1,5	IV?			
$Cephen_2Cl_3$ (1)	4,1	---	(910,9)	1,5	0,69	----		
			908,05	1,7		890,35	1,9	
			(904,3)	1,6	0,59	(886,75)	1,9	0,55
$Ce\ aca_3$	4,8	1,3	(912,1)	2,2	0,69	----		
			908,6	2,1		890,3	1,9	
			(904,5)	1,9	0,53	(886,8)	2,0	0,53
$Ce(HMPA)_4(NO_3)_3$	4,1	1,6	(914,5)	2,6	0,355	----		
			908,9	2,6		889,9	2,2	
			(904,5)	2,6	0,68	(886,1)	1,8	0,515
CeF_3	4,75	3,6	(911,5)	2,0	0,6	(892,9)	1,85	0,6
			908,05	2,0		889,5	1,8	
			+904,0	2,0	IV?			
CeF_4,H_2O	4,45	3,6	(927,0)	1,65	0,185			
		IV	924,0	1,9		904,7	1,75	---
			(918,6)	2,5	0,45			
			+					
			(914,0)	2,15	---	----		
		III	910,6	1,65	0,94	891,9	1,7	0,87
			907,5	1,65	ou 1,06	888,75	1,7	ou 1,15
$Ce(dip)_2Cl_3$	4,3	1,7	(914,2)	1,9	0,34	----		
			910,0	2,2	0,88	891,25	2,25	0,865
			906,1	2,2	ou 1,14	887,95	2,2	ou 1,16

Note: (1) phen.= 1,10 phénanthroline

Composés Ce^{IV} Figure 7



- Tableau 2 -
(fin)

Composé	Cst	C	$3d'_{3/2}$	ℓ	$R3d_{3/2}$	$3d'_{5/2}$	ℓ	$R3d_{5/2}$
$Ce_2(CO_3)_3$	5,0	2,65	(924,7)	1,6	0,435			
		IV	921,85	1,7		903,7	1,5	---
			(918,2)	1,45	0,53			
			+					
			(913,1)	1,6	0,47	(893,8)	1,45	0,33
		III	910,1	1,7	0,85	891,0	1,55	0,99
			906,75	1,8		887,85	1,6	
						(886,0)	1,2	0,36
Ce métal oxydé	5,0	2,3	----			IV 903,5	1,55	---
			+					
			(911,2)	1,4	0,47	(895,7)	1,4	0,22
			(908,8)	1,3	0,57	(893,3)	1,4	0,45
		III	906,2	1,5		(890,4)	1,5	0,6
						887,5	1,5	
CeOBr	4,2	1,45	----			IV 903,45	1,9	---
			+					
			(912,5)	1,9	0,62	(894,0)	2,3	0,426
			(909,4)	1,5	0,79	(890,3)	1,7	0,655
		III	906,55	1,7		887,25	1,7	
CeO_2	5,25	2,45	(924,9)	1,95	0,225			
		IV	921,55	1,35		903,1	1,5	---
			(918,5)	1,6	0,28			
			+					
			(915,0)	1,35	0,22	(896,2)	1,6	0,17
			(912,2)	1,6	0,49	(893,6)	1,6	0,56
			(908,8)	1,65	0,43	(890,3)	1,65	0,62
		III	905,85	1,4		887,2	1,65	
$Ce(OH)_4$	4,0	2,65	920,75	2,2	---	IV 902,35	1,8	---
			+					
			(915,7)	2,1	0,46	(894,7)	1,9	0,37
			(910,7)	2,5	0,78	(890,9)	2,2	0,71
		III	906,35	2,2		886,95	2,1	

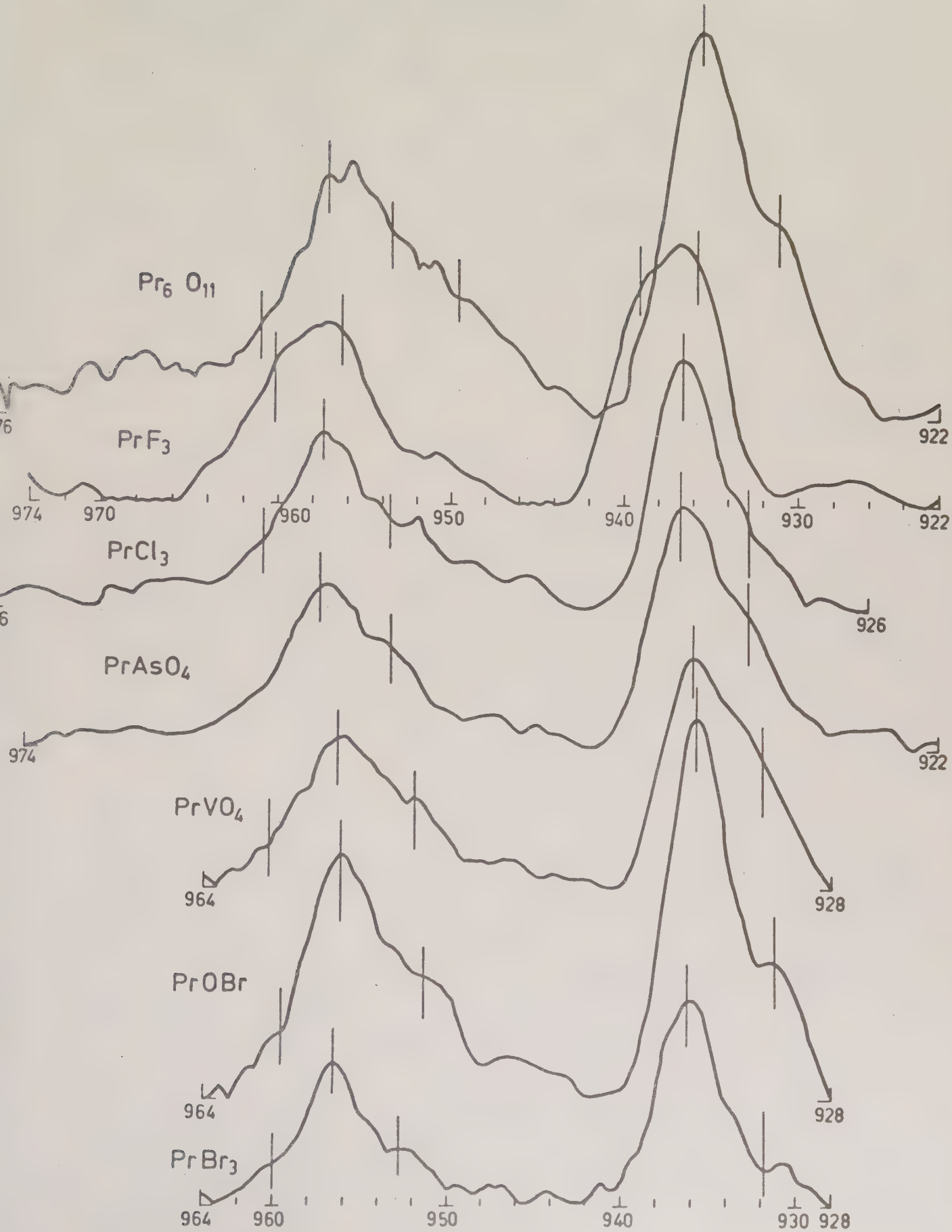
- Tableau 3 -

Energies d'Ionisation des Signaux Photoélectroniques 3d du Praséodyme et Rapports d'Intensité des Satellites aux Signaux Principaux.

Composé	Cst	C	$3d'_{3/2}$	ℓ	$R3d_{3/2}$	$3d'_{5/2}$	ℓ	$R3d_{5/2}$
$Pr(IO_3)_3$	4,85	1,75	960,0	2,7		939,7	2,1	
			(955,4)	2,4	0,5	(935,4)	2,2	0,4
NaX_2PrCl_6	4,6	1,7	(963,5)	1,75	0,455	----		
			960,0	1,95		939,45	1,95	
			(956,1)	2,0	0,624	(935,5)	2,0	0,38
$PrCl_3$	4,3	2,1	(963,2)	2,05	0,42	----		
			959,2	2,1		939,2	2,1	
			(955,1)	2,15	0,44	(935,5)	2,1	0,4
$PrBr_3$	5,3	2,4	(962,9)	1,8	0,39	----		
			959,5	1,9		939,1	2,0	
			(955,6)	2,0	0,27	(934,8)	2,3	0,21
Pr_2fuma_3	5,05	1,75	(963,3)	2,1	0,45	----		
			959,3	2,15		939,1	2,1	
			(955,6)	2,1	0,33	(935,4)	1,9	0,3
$PrBO_3$	4,0	2,5	959,4	2,5		939,0	2,1	
			(955,4)	2,3	0,595	(935,5)	2,1	0,58
$Pr_2(CrO_4)_3$	5,0	1,6	958,5	2,5		938,9	2,2	
			(954,0)	2,0	0,59	(934,8)	2,3	0,52
$Pr_4(Fe(CN)_6)_3$	5,05	1,2	959,75	2,3		938,85	2,3	
			(955,8)	2,1	0,62	(935,1)	2,0	0,36
$PrPO_4$	4,95	3,4	958,55	2,7		938,75	2,0	
			(954,5)	2,2	0,43	(935,1)	2,0	0,44
$Pr_2(C_2O_4)_3$	5,0	2,0	(962,9)	2,2	0,38	----		
			958,9	2,0		938,7	1,9	
			(955,2)	2,3	0,35	(935,0)	1,8	0,245
$Pr_2(CO_3)_3$	4,6	2,3	(962,8)	1,9	0,51	----		
			959,55	2,0		938,6	2,25	
			(955,7)	2,0	0,65	(934,7)	2,1	0,41
			(952,4)	1,9	0,34			

Composés de Praséodyme

Figure 8



- Tableau 3 -
(suite et fin)

Composé	Cst	C	$3d'_{3/2}$	ℓ	$R3d_{3/2}$	$3d'_{5/2}$	ℓ	$R3d_{5/2}$
$PrAsO_4$	3,5	1,85	959,15	2,5		938,45	2,05	
			(955,0)	2,4	0,59	(934,6)	2,05	0,51
$PrVO_4$	4,95	2,0	958,4	2,15		938,3	2,25	
			(954,1)	2,2	0,6	(934,3)	2,2	0,49
Pr_2O_3	4,7	1,9	(963,2)	1,9	0,38	----		
ou			959,3	2,15		938,3	2,25	
Pr_6O_{11}			(955,4)	2,1	0,70	(934,3)	2,15	0,46
			(951,5)	2,2	0,46			
$Pr_2(MoO_4)_3$	4,8	1,8	(961,9)	1,9	0,53	----		
			958,5	1,8		938,2	2,0	
			(955,1)	2,0	0,65	(934,7)	1,8	0,545
$Pr\ aca_3$	4,8	1,55	(962,8)	1,9	0,25	----		
			958,65	2,4		938,15	2,0	
			(954,4)	2,2	0,45	(934,4)	1,7	0,44
$Pr(HMPA)_4(NO_3)_3$	4,2	1,45	(962,0)	1,9	0,4	----		
			958,1	2,0		938,0	2,1	
			(954,3)	1,8	0,43	(934,2)	2,0	0,475
PrOBr	4,0	1,95	(962,4)	2,4	0,28	----		
			958,45	2,45		937,9	2,2	
			(953,9)	2,45	0,47	(933,3)	2,2	0,36
PrF_3	4,7	3,1	(961,6)	2,1	0,81	(940,7)	1,95	0,898
			958,15	2,0		937,5	1,9	ou 1,114
			(954,6)	1,85	0,335			
$Pr_2(pdtc)_3$	4,5	1,45	(961,3)	1,65	0,415	----		
			957,85	1,8		937,4	1,65	
			(954,8)	1,7	0,555	(934,4)	1,85	0,51

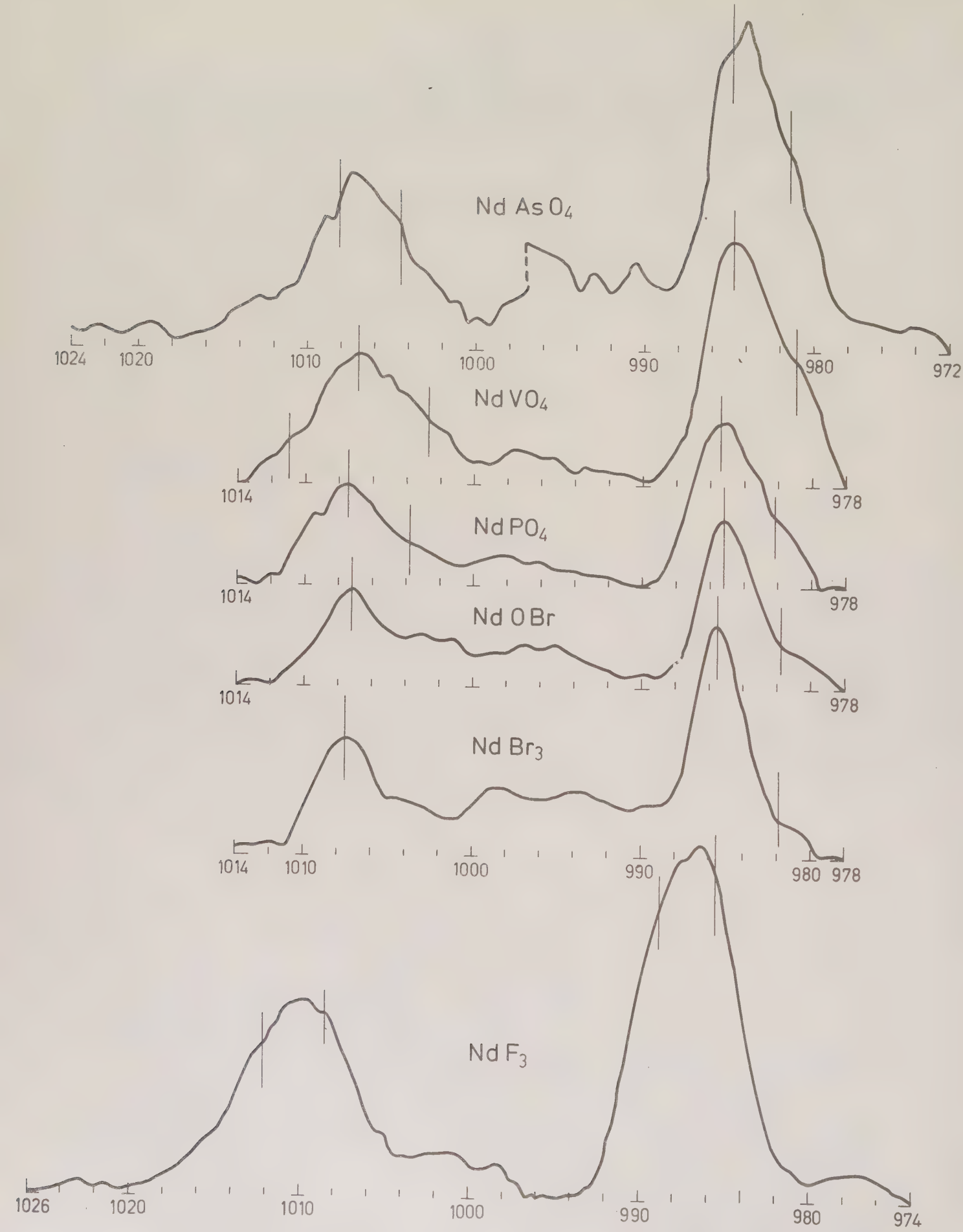
- Tableau 4 -

Energies d'Ionisation des Signaux Photoélectroniques 3d du Néodyme et Rapports d'Intensité des Satellites aux Signaux Principaux.

Composé	Cst'	$3d'_{3/2}$	ℓ	$3d'_{5/2}$	ℓ	$R3d_{5/2}$
NaX_2NdCl_6	2,85	1011,1	1,8	(992,4)	1,95	0,55
				989,0	1,75	
$NdBr_3$	2,9	1010,4	2,5	988,4	1,95	
				(984,8)	1,9	0,16
$Nd_4(Fe(CN)_6)_3$	3,95	1009,75	3,0	988,15	2,4	---
$Nd_2(C_2O_4)_3$	3,25	1010,45	2,5	988,15	2,1	---
$Nd_2(MoO_4)_3$	3,1	----		988,1	1,8	
				(984,8)	1,8	0,47
$Nd_2(CrO_4)_3$	3,55	1010,65	1,9	988,05	1,7	
				(984,95)	2,0	0,29
Nd_2fuma_3	3,35	1010,75	2,3	987,95	2,25	---
$Nd_2O_3,3H_2O$	2,3	1010,4	2,1	987,9	2,0	
ou						
$Nd_2(CO_3)_3$				(984,4)	2,05	0,32
NdOBr	2,6	1010,2	1,8	987,85	1,8	
				(984,5)	1,75	0,28
$NdPO_4$	2,4	1009,9	2,1	987,7	2,0	
				(984,6)	1,9	0,35
$NdVO_4$	3,0	1009,9	2,5	987,7	2,0	
				(984,0)	1,9	0,445
$Nd\ aca_3$	4,25	1010,15	2,7	987,65	2,1	---
$Nd(HMPA)_4(NO_3)_3$	3,65	1010,15	2,6	987,65	1,9	
				(984,05)	1,7	0,23
$NdAsO_4$	2,45	1009,15	3,0	987,4	1,9	
				(984,05)	1,9	0,61
NdI_3	2,4	1010,45	3,7	987,4	2,6	---
$NdBO_3$	3,25	1009,4	2,9	987,3	2,2	
				(983,7)	2,0	0,36
NdF_3	0,9	(1012,5)	2,25	(989,45)	2,0	0,857
		1008,85	2,2	986,1	1,9	ou 1,17

Composés Néodyme

Figure 9



- Tableau 5 -

Intervalles d'Energie ΔE entre les Satellites et les Signaux 3d du Lanthane en Fonction des Ligandes

Composé	$La_xU_{1-x}O_2$	La_2O_3	LaF_3	$LaVO_4$	$LaCl_3$	LaOCl	$LaBr_3$	$La_2O_3,3H_2O$
$\Delta E(3d_{5/2})$	4,4 ± 0,25	4,2	3,9 ± 0,1	3,8	3,65 ± 0,05	3,6	3,6 ± 0,2	3,6 ± 0,1
$\Delta E(3d_{3/2})$	4,45 ± 0,25	4,2	3,9 ± 0,1	3,9	3,65 ± 0,05	3,6	3,5	3,4 ± 0,1

	$La_2(MoO_4)_3$	$La_2(CrO_4)_3$	NaX_2LaCl_6	$La_4(XeO_6)_3$	$LaCrO_3$	$LaAsO_4$	LaB_6	$LaBO_3$
$\Delta E(3d_{5/2})$	3,6	3,55	3,5 ± 0,1	3,5	3,5	3,4 ± 0,1	3,3	3,3
$\Delta E(3d_{3/2})$	3,4	3,1	3,4 ± 0,3	3,5	3,2	3,5 ± 0,2	4,0	3,2

	$La_2(CO_3)_3$	$LaPO_4$	$Mg_3La_2(NO_3)_{12}$	$Ladip_2Cl_3$	La aca_3	La_2fuma_3	$La_2(C_2O_4)_3$	$La_2(SO_4)_3$
$\Delta E(3d_{5/2})$	3,2 ± 0,1	3,2	3,2	3,2	3,1	3,1	3,1	3,1 ± 0,1
$\Delta E(3d_{3/2})$	3,3 ± 0,2	3,2	3,2	3,2	3,3	3,2	3,2	3,2 ± 0,1

	$La(IO_3)_3$	LapdtcCl	$La_4(Fe^{II}(CN)_6)_3$	$La(HMPA)_4(NO_3)_3$
$\Delta E(3d_{5/2})$	3,0	2,85 ± 0,15	2,8	2,8
$\Delta E(3d_{3/2})$	3,1	2,95 ± 0,05	2,85	2,85

- Tableau 6 -

Rapports d'Intensité des Satellites aux Signaux 3d du Lanthane en Fonction des Ligandes.

Composé	$LaBr_3$	NaX_2LaCl_6	$LaCl_3$	La aca_3	LaOCl	La_2fuma_3	$La_2(C_2O_4)_3$
$R(3d_{5/2})$	1,68 ± 0,04	1,315 ± 0,15	1,3 ± 0,04	1,21	1,165	1,13	1,09
$R(3d_{3/2})$	1,58 ± 0,04	1,33 ± 0,15	1,31 ± 0,02	1,08	0,97	1,09	1,06

	$Ladip_2Cl_3$	LaB_6	LapdtcCl	$La_2O_3,3H_2O$	$LaCrO_3$	$Mg_3La_2(NO_3)_{12}$	$La(HMPA)_4(NO_3)_3$
$R(3d_{5/2})$	1,032	1,0	0,96 ± 0,04	0,96	0,95	0,913	0,91
$R(3d_{3/2})$	1,062	1,0	0,98 ± 0,05	0,95	0,88	0,86	0,985

	$La_2(SO_4)_3$	$La_4(XeO_6)_4$	$LaBO_3$	$La_2(CO_3)_3$	La_2O_3 anhydre	$LaVO_4$	$La_xU_{1-x}O_2$
$R(3d_{5/2})$	0,91	0,88	0,88	0,87 ± 0,05	0,86	0,85	0,83 ± 0,05
$R(3d_{3/2})$	0,95	0,84	0,82	0,88 ± 0,05	0,76	0,72	0,725 ± 0,05

	$La(IO_3)_3$	$La_2(CrO_4)_3$	$La_4(Fe^{II}(CN)_6)_3$	$LaAsO_4$	$LaPO_4$	$La_2(MoO_4)_3$	LaF_3
$R(3d_{5/2})$	0,82	0,79	0,78	0,76 ± 0,02	0,76	0,71	0,265 ± 0,025
$R(3d_{3/2})$	1,09	0,87	0,91	0,76 ± 0,02	0,76	0,78	0,3 ± 0,025

- Tableau 7 -

Intervalles d'Energie ΔE et Rapports d'Intensité des Satellites aux Signaux 3d du Cérium en Fonction des Ligandes.

Composé	Ce_2O_3	$Ce(HMPA)_4(NO_3)_3$	NaX_2CeCl_6	$CeBr_3$	$CeCl_3$	$Cephen_2Cl_3$	$Ce_2(C_2O_4)_3$	$CeBO_3$
$\Delta E(3d_{5/2})$	4,6	3,8	3,8±0,3	3,7	3,7±0,3	3,6	3,6	3,6
$\Delta E(3d_{3/2})$	4,6	4,4	3,5±0,6	4,15±0,05	3,7±0,2	3,75	4,1	3,7

	$Ceaca_3$	CeF_3	$Ce_2(MoO_4)_3$	Ce_2fuma_3	$Cedip_2Cl_3$	$CeAsO_4$	$CePO_4$	$Ce_4(Fe(CN)_6)_3$
$\Delta E(3d_{5/2})$	3,5	3,4±0,2	3,4	3,4	3,3	3,3	3,25±0,25	3,2
$\Delta E(3d_{3/2})$	3,1	3,5±0,1	3,7	3,6	3,9	3,2	3,55±0,25	4,1

	$CeVO_4$	$Ce_2(CO_3)_3$
$\Delta E(3d_{5/2})$	3,2	3,15±0,2
$\Delta E(3d_{3/2})$	3,7	3,35±0,2

Composé	$Ce_2(CO_3)_3$	$Cedip_2Cl_3$	$CeVO_4$
$R(3d_{5/2})$	0,99	0,865	0,8
$R(3d_{3/2})$	0,85	0,88	1,07

	$Ce_2(MoO_4)_3$	$CePO_4$	Ce_2O_3	$CeAsO_4$	$CeBO_3$	CeF_3	$Cephen_2Cl_3$	Ce_2fuma_3	$Ce\ aca_3$
$R(3d_{5/2})$	0,785	0,78	0,75	0,74	0,67	0,6±0,05	0,55	0,535	0,53
$R(3d_{3/2})$	0,75	0,81	0,88	0,86	0,69	0,6±0,05	0,59	0,68	0,53

	$Ce(HMPA)_4(NO_3)_3$	$Ce_4(Fe(CN)_6)_3$	$CeCl_3$	NaX_2CeCl_6	$Ce_2(C_2O_4)_3$	$CeBr_3$
$R(3d_{5/2})$	0,515	0,48	0,46	0,46±0,03	0,45	0,425
$R(3d_{3/2})$	0,677	0,66	0,54±0,02	0,49±0,1	0,4	0,335±0,015

- Tableau 8 -

Intervalles d'Energie ΔE et Rapports d'Intensité des Satellites aux Signaux 3d du Praséodyme en Fonction des Ligandes

Composé	PrOBr	$Pr(IO_3)_3$	$PrBr_3$	$Pr_2(CrO_4)_3$	$PrVO_4$	$Pr_2O_3,3H_2O$	NaX_2PrCl_6	$Pr_2(CO_3)_3$	$PrCl_3$
$\Delta E(3d_{5/2})$	4,55	4,3	4,3	4,1	4,0	4,0	3,95	3,9	3,85±0,15
$\Delta E(3d_{3/2})$	4,55	4,6	3,9	4,5	4,25	3,9	3,9	3,8	4,2±0,3

	$PrAsO_4$	$Pr(HMPA)_4(NO_3)_3$	Pr aca_3	$Pr_4(Fe(CN)_6)_3$	Pr_2fuma_3	$Pr_2(C_2O_4)_3$	$PrPO_4$	$PrBO_3$
$\Delta E(3d_{5/2})$	3,8	3,75	3,7	3,7	3,7	3,7	3,6	3,5
$\Delta E(3d_{3/2})$	4,1	3,75	4,2	3,9	3,7	3,7	4,0	4,0

	$Pr_2(MoO_4)_3$	PrF_3	$Pr_2(pdtc)_3$
$\Delta E(3d_{5/2})$	3,5	3,2±0,2	3,0
$\Delta E(3d_{3/2})$	3,4	3,5±0,2	3,05

Composé	PrF_3	$PrBO_3$	$Pr_2(MoO_4)_3$	$Pr_2(CrO_4)_3$
$R(3d_{5/2})$	1,0±0,1	0,585	0,545	0,52
$R(3d_{3/2})$	1,0±0,2	0,595	0,65	0,59

	$PrAsO_4$	$Pr_2(pdtc)_3$	$PrVO_4$	$Pr(HMPA)_4(NO_3)_3$	$Pr_2O_3,3H_2O$	Pr aca_3	$PrPO_4$	$Pr_2(CO_3)_3$
$R(3d_{5/2})$	0,51	0,51	0,49	0,475	0,46	0,44	0,44	0,41±0,05
$R(3d_{3/2})$	0,59	0,555	0,6	0,43	0,7	0,45	0,43	0,58±0,05

	$PrCl_3$	$Pr(IO_3)_3$	NaX_2PrCl_6	PrOBr	$Pr_4(Fe(CN)_6)_3$	Pr_2fuma_3	$Pr_2(C_2O_4)_3$	$PrBr_3$
$R(3d_{5/2})$	0,4 ±0,05	0,4	0,38 ±0,05	0,36 ±0,02	0,36	0,30	0,25	0,21
$R(3d_{3/2})$	0,44±0,05	0,5	0,62±0,05	0,47±0,05	0,62	0,45	0,35	0,27

- Tableau 9 -

Intervalles d'Energie ΔE et Rapports d'Intensité des Satellites aux Signaux $3d_{5/2}$ du Néodyme en Fonction des Ligandes.

Composé	$NdVO_4$	$NdBr_3$	$Nd(HMPA)_4(NO_3)_3$	$NdBO_3$	$Nd_2(CO_3)_3$	NaX_2NdCl_6	$Nd(IO_3)_3$	NdOBr
$\Delta E(3d_{5/2})$	3,7	3,6	3,6	3,6	3,5±0,1	3,4±0,2	3,4	3,35±0,15

	$NdAsO_4$	NdF_3	$Nd_2(MoO_4)_3$	$NdPO_4$	$Nd_2(CrO_4)_3$
$\Delta E(3d_{5/2})$	3,35	3,3±0,1	3,3	3,2	3,1

Composé	NdF_3	$NdAsO_4$	$Nd_2(MoO_4)_3$	$NdVO_4$	NaX_2NdCl_6	$Nd_2(CrO_4)_3$	$NdBO_3$	$NdPO_4$
$R(3d_{5/2})$	1,0±0,2	0,61	0,47	0,445	0,4±0,05	0,4	0,36	0,35

	$Nd_2(CO_3)_3$	$Nd(IO_3)_3$	NdOBr	$Nd(HMPA)_4(NO_3)_3$	$NdBr_3$
$R(3d_{5/2})$	0,32±0,05	0,29	0,28±0,02	0,23	0,16

Note:- Pour les anions I^-, $fuma^{2-}$, aca^-, $C_2O_4^{2-}$ et $(Fe^{II}(CN)_6)^{4-}$, aucun satellite n'est observé.

CHAPITRE IV

DISCUSSION

IV-1. INTRODUCTION

Rappelons que par convention, le signal principal est le signal le plus intense du spectre, quelle que soit sa position en énergie, et satellites tous les signaux secondaires.

L'examen de nos données expérimentales conduit aux résultats suivants: pour tous les composés de cérium, de praséodyme et de néodyme, à l'exception des fluorures, le signal le plus intense s'accompagne d'un signal d'intensité plus faible situé à droite du précédent. Par contre, pour les composés de lanthane, le pic d'intensité faible est généralement situé à gauche. Nous avons vérifié la stoïchiométrie de nos échantillons en mesurant l'intensité du signal principal*. En effet, l'intensité relative de ce pic varie peu d'un composé à un autre tandis que l'intensité des satellites varie beaucoup en fonction des ligandes, particulièrement dans les composés de lanthane.

Nous avons vu dans le chapitre I que deux types d'effets secondaires peuvent intervenir et perturber les spectres: les effets de démultiplication, dus à la présence de deux couches électroniques incomplètes à l'état final du processus de photoionisation, et les effets d'excitation et d'ionisation multiples dus à un effet shake-up intra- ou inter-atomique.

Les effets de démultiplication seront discutés dans le chapitre V. Nous verrons qu'ils provoquent un étalement des pics vers les grandes énergies sur une largeur de l'ordre de 10 eV et qu'aucun signal correspondant à ces effets n'apparait à droite du signal principal.

*cf. p. 27.

Les satellites dus à un effet shake-up sont toujours situés à gauche du signal principal. C'est en particulier le cas pour les satellites dus à un transfert électronique à partir des orbitales du ligande vers une orbitale partiellement occupée de l'ion métallique (shake-up inter-atomique). Nous montrerons, dans le prochain paragraphe, que lorsqu'un transfert électronique peut avoir lieu, l'énergie correspondante E_t est bien toujours positive.

Nous discuterons ensuite nos résultats expérimentaux pour le lanthane puis pour les trois terres rares suivantes, cérium, praséodyme et néodyme. Le cas des fluorures sera traité séparément car ces composés présentent un comportement anormal. On sait que, pour un même ion central, ce sont généralement les fluorures qui ont l'énergie d'ionisation la plus grande et les composés sulfurés qui ont la plus faible. L'énergie d'ionisation diminue donc lorsque le caractère covalent de la liaison entre l'ion central et les ligandes augmente. C'est ce que nous avons observé pour les composés de lanthane mais non pour les fluorures de cérium, de praséodyme et de néodyme; en effet, les énergies d'ionisation 3d de ces composés sont inférieures à celles que nous avons mesurées, par exemple pour le chlorure, le bromure, le phosphate, l'arséniate, le vanadate, le fumarate, l'acétylacétonate et le molybdate (Cf. Tableaux 2,3 et 4). De plus, le fluorure de cérium présente un satellite à gauche du signal principal alors que pour tous les autres composés de cérium, le satellite est observé à droite.

Enfin, dans le dernier paragraphe de ce chapitre, nous rapporterons des résultats théoriques préliminaires obtenus par le Dr. J. WEBER dans le Laboratoire du Professeur C.K. JØRGENSEN sur la structure électronique des trifluorures, $La(III)F_3$, $Ce(IV)F_3^+$ et $Ce(III)F_3$ à l'état fondamental et à l'état ionisé $3d^9$.

IV-2. CALCUL DES ENERGIES DE TRANSFERT

Avant l'introduction de la spectroscopie photoélectronique, l'une des principales méthodes expérimentales utilisée pour déterminer l'énergie des niveaux électroniques les plus externes était la spectroscopie d'absorption UV ou visible. Ainsi, l'analyse des bandes d'absorption dues à un transfert électronique (85) avait permis l'étude des états excités dans lesquels l'atome central a gagné un électron dans l'une de ces sous-couches s, d ou f. La présence de cet électron supplémentaire est due à un transfert depuis une orbitale moléculaire délocalisée des ligandes qui se trouvent ainsi oxydés (31).

Soit un système de configuration initiale $a^m b^n c^p$ où l'orbitale a est une couche interne de l'ion central; b, la couche partiellement remplie (3d ou 4f) de caractère anti-liant dans la théorie du champ des ligandes (31,88,105) et c, l'orbitale moléculaire la moins liée et de ce fait, la plus délocalisée des ligandes, de caractère liant. L'énergie E associée à cette configuration peut être calculée de façon semi-empirique à partir de l'expression suivante,

$$- m W_a - n W_b - p W_c + \frac{m(m-1)}{2} J_{aa} + \frac{n(n-1)}{2} J_{bb} + \frac{p(p-1)}{2} J_{cc} + mn J_{ab} + mp J_{ac} + np J_{bc} \qquad (4\text{-}1)$$

où W_k est l'énergie d'ionisation d'un système dans lequel l'orbitale k ne contiendrait qu'un seul électron. Les quantités J_{kq} sont les paramètres de répulsion interélectronique; elles sont proportionnelles au paramètre d'énergie de couplage de spin D (88). A partir de cette expression générale, il est possible de calculer la différence d'énergie ΔE_{if} qui existe entre les configurations électroniques $3d^{10}4f^q\lambda^n$ et $3d^9 4f^{q+1}\lambda^{n-1}$. La première configuration décrit l'état fondamental du système, c'est-à-dire l'état initial de la transition; la deuxième, l'état final après photoionisation en sous-couche 3d et transfert électronique. λ est l'orbitale moléculaire la plus délocalisée des ligandes; 3d

et 4f, les orbitales associées aux niveaux 3d et 4f de la terre rare considérée.

L'état final $3d^9 4f^{q+1} \lambda^{n-1}$ a pour énergie:

$$- 9\, W_{3d} - (n-1)\, W_\lambda - (q+1)\, W_{4f} + 36\, J_{3d3d} + \frac{(n-1)(n-2)}{2}\, J_{\lambda\lambda} + \frac{q(q+1)}{2}\, J_{4f4f} + 9(n-1)\, J_{3d\lambda} + 9(q+1)\, J_{3d4f} + (n-1)(q+1)\, J_{4f\lambda} \qquad (4\text{-}2)$$

et l'état initial $3d^{10} 4f^q \lambda^n$:

$$- 10\, W_{3d} - n\, W_\lambda - q\, W_{4f} + 45\, J_{3d3d} + \frac{n(n-1)}{2}\, J_{\lambda\lambda} + \frac{q(q-1)}{2}\, J_{4f4f} + 10n\, J_{3d\lambda} + 10q\, J_{3d4f} + nq\, J_{4f\lambda} \qquad (4\text{-}3)$$

La différence donne l'énergie associée à la transition $3d^{10} 4f^q \lambda^n \rightarrow 3d^9 4f^{q+1} \lambda^{n-1}$, soit:

$$\Delta E_{if} = W_{3d} - 9\, J_{3d3d} - (n+9)\, J_{3d\lambda} - (q-9)\, J_{3d4f} + W_\lambda - W_{4f} - (n-1)\, J_{\lambda\lambda} + q\, J_{4f4f} + ((n-1)-q)\, J_{4f\lambda} \qquad (4\text{-}4)$$

Par ailleurs, l'énergie de transfert électronique E_t associée à la transition $\lambda^n 4f^q \rightarrow \lambda^{n-1} 4f^{q+1}$ est donnée par la différence entre les énergies des configurations $\lambda^{n-1} 4f^{q+1}$ et $\lambda^n 4f^q$; pour $\lambda^{n-1} 4f^{q+1}$:

$$E = - (n-1)\, W_\lambda - (q+1)\, W_{4f} + \frac{(n-1)(n-2)}{2}\, J_{\lambda\lambda} + (n-1)(q+1)\, J_{4f\lambda} + \frac{q(q+1)}{2}\, J_{4f4f} \qquad (4\text{-}5)$$

pour $\lambda^n 4f^q$:

$$E = - n W_\lambda - q W_{4f} + \frac{n(n-1)}{2} J_{\lambda\lambda} + nq J_{4f\lambda} + \frac{q(q-1)}{2} J_{4f4f} \qquad (4\text{-}6)$$

d'où nous tirons

$$E_t = W_\lambda - W_{4f} - (n-1) J_{\lambda\lambda} + ((n-1) - q) J_{4f\lambda} + q J_{4f4f} \qquad (4\text{-}7)$$

L'énergie d'ionisation I(3d) est donnée par la différence entre les énergies associées aux configurations $3d^{10}4f^q$ et $3d^9 4f^q$, soit:
pour la configuration finale,

$$- 9 W_{3d} - q W_{4f} + 36 J_{3d3d} + 9q J_{3d4f} + \frac{q(q-1)}{2} J_{4f4f} \qquad (4\text{-}8)$$

pour la configuration initiale,

$$- 10 W_{3d} - q W_{4f} + 45 J_{3d3d} + 10q J_{3d4f} + \frac{q(q-1)}{2} J_{4f4f} \qquad (4\text{-}9)$$

d'où par différence,

$$I(3d) = W_{3d} - 9 J_{3d3d} - q J_{3d4f} \qquad (4\text{-}10)$$

En comparant les équations 4-4, 4-7 et 4-10, nous obtenons:

$$\Delta E_{if} = I(3d) - (n + 9) J_{3d\lambda} + 9 J_{3d4f} + E_t \qquad (4\text{-}11)$$

Si l'on admet $J_{3d\lambda} \simeq J_{3d4f}$ (106), il vient:

$$\Delta E_{if} \simeq I(3d) - n J_{3d\lambda} + E_t \qquad (4\text{-}12)$$

En négligeant l'interaction électrostatique entre les sous-couches 3d et 4f ou l'orbitale moléculaire λ, ΔE_{if} s'écrit:

$$\Delta E_{if} \simeq I(3d) + E_t \qquad (4\text{-}13)$$

Remarquons que l'approximation faite pour obtenir l'éq. 4-12 (ou

4-13) à partir de l'éq. 4-11 n'est possible que si l'orbitale 4f et l'orbitale moléculaire λ ont des rayons comparables.

L'équation (4-13) montre que si le transfert électronique a une probabilité non nulle de se produire, le signal qui lui correspond est situé à gauche du signal principal.

Il est évident que l'énergie de transfert électronique est nulle si les énergies mono-électroniques W_λ et W_{4f} sont voisines (cf. éq. 4-7). De plus, par analogie avec l'évolution des bandes d'absorption dues au transfert électronique, l'intervalle entre le satellite et le signal principal doit diminuer du lanthane au néodyme (106). En effet, E_t varie d'un eV lorsque l'on passe de q = 0 à q = 1 ou de q = 1 à q = 2 et d'une quantité presque nulle pour q variant de 2 à 3 (106). En d'autres termes, les satellites dus à un transfert électronique se superposent aux signaux principaux lorsque le nombre d'électrons f devient supérieur ou égal à 3 (78). Ils ne sont donc plus observables; c'est bien ce que nous avons constaté à partir du samarium (6,77).

IV-3. LES COMPOSES DE LANTHANE

Nous avons vu que des satellites sont généralement présents à gauche du pic principal dans les spectres 3d des composés de lanthane. La variation de la distance ΔE entre le satellite et le signal principal ne suit pas exactement la série néphélauxétique (cf. § III-2). Or nous savons qu'il en est de même pour l'énergie E_t des bandes d'absorption dues au transfert électronique (31,48,87,107). Nous avons donc recherché s'il existe une relation entre ΔE et E_t.

Soit un système de configuration initiale $a^m b^n$; l'énergie E_t a pour expression (cf. éq. 4-7),

$$E_t = W_b - W_a + m\,J_{aa} - (n - m - 1)\,J_{ab} - (n - 1)\,J_{bb} \qquad (4\text{-}14)$$

où la signification des paramètres W_k et J_{kq} est la même que

dans l'équation 4-1. Les paramètres J_{ab}, donc aussi l'énergie de transfert E_t, sont très sensibles à une variation de la distance internucléaire (31,87,88). Or, nous remarquons que les distances ΔE semblent dépendre de la longueur de la liaison métal-ligande et aussi peut-être de la coordinence. Ainsi, pour des ligandes très différents, il apparait que plus la longueur de la liaison métal-ligande est petite, plus la distance ΔE est grande, alors que pour un même type de ligande, cette règle n'est pas aussi nettement définie (cf. Tableau 10). On peut donc conclure que ΔE et E_t varient de manière analogue.

- Tableau 10 -

Variation de la Distance Satellite-Signal Principal ΔE avec la Longueur de la Liaison Métal-Ligande pour quelques Composés de Lanthane (cf. Réf. 108).

Composé	NC(1)	Longueur de la Liaison (en Å)	ΔE (en eV-valeur moyenne)
$La_xU_{1-x}O_2$	8	≈2,37 (La-O)	4,4±0,25
La_2O_3	7 (Forme cristalline de type A)	2,52 (La-O)	4,2
LaF_3	9	2,515 (La-F)	3,9
$LaCl_3$	9	2,951 (La-Cl)	3,65±0,05
LaOCl	8	3,16 (La-Cl)	3,6
		2,39 (La-O)	
$La_2(CO_3)_3,8H_2O$	10	2,735 (La-O(CO_3))	3,25±0,05
		2,63 (La-O(H_2O))	
La $aca_3,2H_2O$	8	2,473 (La-O(aca))	3,2±0,1
		2,574 (La-O(H_2O))	
$Mg_3La_2(NO_3)_{12},24H_2O$	12	2,67 (La-O(NO_3))	3,2
$La_2(SO_4)_3,9H_2O$	9	2,72 (La-O(SO_4))	3.15±0,05
La $dip_2(NO_3)_3$	10	2,58 (La-O(NO_3))	2,8
(≈La(HMPA)$_4$(NO_3)$_3$)		2,66 (La-N)	

Note: (1) NC = Coordinence

Par ailleurs, nous avons déjà souligné que l'intensité relative des satellites R(3d) suit la série néphélauxétique (cf. § III-2); elle dépend donc principalement du caractère covalent de la liaison métal-ligande et l'on doit s'attendre à ce qu'elle varie proportionnellement au carré du paramètre de covalence, introduit par SUGANO (49) pour les composés de métaux de transition. Utilisant le modèle de SIGNORELLI et HAYES (79), nous avons déterminé à partir de nos résultats expérimentaux le paramètre γ qui représente la contribution des orbitales des ligandes λ_j et des orbitales 4f de l'ion métallique, f_i, aux orbitales moléculaires. D'après la référence 79, les orbitales moléculaires liantes peuvent s'écrire

$$(1 - \gamma^2)^{\frac{1}{2}} \lambda_j + \gamma f_i$$

et les orbitales moléculaires antiliantes,

$$- \gamma \lambda_j + (1 - \gamma^2)^{\frac{1}{2}} f_i$$

Si R est le rapport d'intensité moyen du satellite au pic principal, on obtient pour le lanthane:

$$\gamma = \left(\frac{R}{7 + R} \right)^{\frac{1}{2}}$$

γ varie de 0,1969 pour le fluorure à 0,4346 pour le bromure. Pour R = 1, γ = 0,3535; cette valeur correspond au transfert d'un électron des ligandes vers l'ion métallique; ceci se produit pour LaB_6.

On a constaté que l'intensité du satellite est grande pour les composés dans lesquels l'ion lanthane La^{3+} est lié à des ligandes qui ne forment pas de composés stables avec le cérium (IV) (tel le brome), c'est-à-dire lorsque les seuls composés de cérium existant sont les composés (Ce(III))-ligande (79). Or on peut admettre qu'un ion La^{3+} possédant une lacune en couche profonde est assimilable à un ion Ce^{4+}. Par contre, lorsque la formation de la lacune s'accompagne d'un transfert électronique, l'ion La^{3+} est assimilable à l'ion Ce^{3+}. Ceci montre que, dans un composé de lanthane pour lequel la probabilité de transfert

électronique par effet shake-up doit être grande, le satellite est intense. En résumé, l'intensité du satellite augmente avec la covalence et pour les ligandes (ou composés) suivants: brome, NaX_2LaCl_6, chlore, acétylacétonate, oxychlorure, fumarate, oxalate, La dip_2Cl_3 et hexaborure, le "satellite" est plus intense que le signal situé à droite.

Finalement, on peut conclure de ce paragraphe que les satellites observés pour les composés de lanthane peuvent s'interpréter par un transfert électronique depuis les orbitales moléculaires vers l'orbitale 4f. De plus, l'intensité des satellites et l'effet néphélauxétique donnent de meilleures informations sur la covalence de la liaison que la distance entre le satellite et le signal principal et l'énergie des bandes d'absorption dues au transfert électronique.

IV-4. LES COMPOSES DE CERIUM, DE PRASEODYME ET DE NEODYME

Nous avons vu que les énergies de transfert électronique diminuent du lanthane au néodyme pour un même ligande. L'étude des bandes de transfert électronique (85,106) du praséodyme (IV) comparées à celles du cérium (IV) montre aussi une diminution d'environ 1,5 eV de l'énergie de transition, indiquant le caractère plus oxydant du praséodyme (IV) que du cérium (IV). On devrait s'attendre donc à ce que la distance ΔE entre le satellite et le signal principal diminue pour un même ligande, lorsque le nombre d'électrons f augmente. En fait, la distance ΔE augmente pour plusieurs ligandes; de plus, le satellite n'est plus situé à gauche mais à droite.

Deux hypothèses peuvent alors être faites pour interpréter la présence d'un satellite situé à droite du pic le plus intense. On peut tout d'abord suggérer qu'il se produit un renversement d'intensité: le satellite serait toujours situé à gauche du pic principal mais son intensité serait plus grande que celle du signal situé à droite. Il faut alors admettre que la probabi-

lité de transfert électronique devient très grande lorsque l'énergie de transfert diminue, et donc que l'état final le plus probable est celui dans lequel il y a eu transfert d'électrons vers l'ion métal, comme c'est le cas pour certains composés de lanthane.

A partir du modèle déjà utilisé pour le lanthane, nous avons calculé la variation du paramètre de covalence γ du lanthane au néodyme en fonction des ligandes (cf. Tableau 11). Dans ce tableau, n représente le nombre d'orbitales 4f vacantes. Nous avons supposé que le satellite était à gauche dans tous les cas. Le rapport R est alors supérieur à 1 pour tous les composés de cérium, de praséodyme et de néodyme sauf pour le fluorure de cérium CeF_3.

Comme nous l'avons déjà souligné dans le chapitre III pour la variation des paramètres expérimentaux, distance ΔE et intensité relative R(3d), le paramètre γ ne varie pas suivant le même ordre des ligandes pour le lanthane d'une part et pour le cérium, le praséodyme et le néodyme d'autre part. Par contre, pour ces trois derniers éléments, la variation du paramètre γ en fonction des ligandes est à peu près la même. Ceci tendrait à suggérer que l'interprétation doit être différente pour ces deux séries de composés.

Une deuxième hypothèse consisterait à admettre que, par suite de la formation d'une lacune en sous-couche 3d, il se produit une stabilisation de la couche 4f. Cette stabilisation contribuerait à augmenter le nombre d'électrons f et conduirait à la configuration $3d^9 4f^{q+1}\underline{\lambda}^{n-1}$. La présence d'un électron f supplémentaire localisé, faisant donc fortement écran à la charge du noyau abaisserait l'énergie d'ionisation associée à cette configuration par rapport à celle de la configuration $3d^9 4f^q \underline{\lambda}^n$ et expliquerait la présence de "satellites" situés à droite. Il semble actuellement difficile de conclure entre ces deux hypothèses, sans avoir recours à d'autres méthodes d'étude.

- Tableau 11 -

Variation du Rapport d'Intensité Satellite-Pic Principal, R, et du Paramètre de Covalence, γ, en fonction des Ligandes du Lanthane au Néodyme.

γ / Ligande	La n = 7 R	La γ	Ce 6 R*	Ce γ	Pr 5 R	Pr γ	Nd 4 R	Nd γ
Br^-	1,63	0,4346	2,63	0,5522	4,17	0,6742	6,25	0,7809
NaX_2LCl_6	1,32	0,3986	2,105	0,5096	2,0	0,5345	2,5	0,6202
Cl^-	1,3	0,3964	2,0	0,5000	2,38	0,568	---	------
aca^-	1,15	0,3755	1,89	0,4891	2,25	0,5568	**	------
$fuma^{2-}$	1,11	0,3699	1,65	0,464	2,67	0,5898	**	------
$C_2O_4^{2-}$	1,075	0,3649	2,35	0,5307	3,33	0,4000	**	------
IO_3^-	0,955	0,3465	---	------	2,22	0,5547	3,45	0,6804
$(HMPA)(NO_3)^-$	0,95	0,3453	1,68	0,4675	2,21	0,5536	4,35	0,7217
CO_3^{2-}	0,875	0,3359	1,09	0,3916	2,02	0,5364	3,12	0,6623
BO_3^{3-}	0,85	0,3290	1,47	0,4437	1,695	0,5031	2,78	0,6403
$Fe^{II}(CN)_6^{4-}$	0,845	0,3282	1,75	0,4756	2,04	0,5384	**	------
CrO_4^{2-}	0,83	0,3256	---	------	1,80	0,5147	2,5	0,6202
VO_4^{3-}	0,785	0,3175	1,07	0,3889	1,83	0,5181	2,25	0,5998
AsO_4^{3-}	0,76	0,3129	1,25	0,4152	1,82	0,5164	1,64	0,5392
PO_4^{3-}	0,76	0,3129	1,26	0,4163	2,3	0,5612	2,86	0,6457
MoO_4^{3-}	0,745	0,3101	1,3	0,4224	1,67	0,5008	2,13	0,5895
F^-	0,28	0,1969	0,6	0,3015	1,0	0,4082	1,0	0,4472

Notes: *- Pour le cérium, le praséodyme et le néodyme, nous avons pris pour R l'inverse de la valeur moyenne des résultats donnés dans les tableaux 7, 8 et 9 (où nous avions alors considéré le signal secondaire à droite).

**- Pour les anions aca^-, $fuma^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$ et $Fe(CN)_6^{4-}$, le néodyme ne présente qu'un seul signal.

IV-5. LES FLUORURES

Pour les fluorures de praséodyme et de néodyme, nous avons observé des signaux très élargis qui sont dus vraisemblablement à la superposition d'un signal principal et d'un signal secondaire. Nous verrons dans le chapitre V qu'une partie seulement de l'élargissement peut s'interpréter par un effet de démultiplication lié à la présence des nombreux niveaux d'énergie J de la configuration finale ionisée $3d^9 4f^q$ (q = 2 ou 3).

Un satellite est observé à gauche pour le fluorure de lanthane. Sa faible intensité confirme le caractère fortement ionique de la liaison dans ce composé. Nous avons déjà souligné que pour le fluorure de cérium, un satellite est présent à gauche, alors que pour tous les autres composés de cérium, le "satellite" est observé à droite. Il serait difficile d'expliquer un changement de position du satellite lorsqu'on passe du lanthane au cérium; en effet, le spectre 3d du fluorure de cérium ressemble beaucoup à celui du fluorure de lanthane, avec toutefois une augmentation de l'intensité du satellite. Si l'on admet que le satellite se situe toujours à gauche, on pourrait suggérer que l'augmentation d'intensité s'accentuerait dans les fluorures de praséodyme et de néodyme. Il y aurait alors disparition progressive du signal correspondant au signal principal et la probabilité qu'un transfert électronique se produise serait une fonction croissante du nombre d'électrons présents sur les orbitales 4f. Rappelons que pour les métaux de transition l'intensité des satellites augmente du manganèse au nickel pour un même ligande, c'est-à-dire lorsque le nombre d'électrons 3d augmente.

Par ailleurs, nous avons vu que l'énergie d'ionisation I(3d) des fluorures de cérium, de praséodyme et de néodyme est inférieure à celle mesurée pour des anions tels que le molybdate, le vanadate,...etc (cf. Tableaux 2, 3 et 4). Ce résultat est obtenu en considérant que le pic principal est celui situé à droite. Il est possible d'obtenir pour ces fluorures les énergies

d'ionisation les plus élevées en prenant pour signal principal le pic situé à gauche; le satellite se trouve alors à droite, ce qui pourrait s'expliquer par l'effet de "stabilisation" de la couche f déjà suggéré dans le paragraphe précédent.

Les deux types de résultats expérimentaux que nous venons de discuter conduisent donc à des interprétations opposées et il semble difficile de conclure si l'on ne dispose d'aucune donnée supplémentaire.

En résumé, nous pouvons dire que dans le cas du lanthane, des satellites sont observés à gauche du signal principal et qu'ils peuvent être interprétés quel que soit le ligande par un transfert électronique du type $4f^{q}\underline{\lambda}^{n} \rightarrow 4f^{q+1}\underline{\lambda}^{n-1}$. Dans le cas du cérium, praséodyme et néodyme, les satellites sont soit à droite, - ils seraient alors dus à une stabilisation des électrons 4f en présence du trou profond, qui entrainerait une diminution de l'énergie de liaison 3d -, soit à gauche, mais alors il faudrait comprendre pourquoi la probabilité de transfert électronique augmente fortement avec le nombre d'électrons 4f, tandis que l'intensité du signal "principal" diminue progressivement du lanthane au néodyme.

IV-6. STRUCTURE ELECTRONIQUE DES TRIFLUORURES DE LANTHANE ET DE CERIUM

Afin de confirmer ou non l'existence d'un transfert électronique ou d'une stabilisation des états 4f au cours de la photoionisation 3d des lanthanides, il est nécessaire de connaitre la structure électronique du composé à la fois dans son état fondamental et dans l'état monoionisé $3d^{9}$. Une première série de résultats ont été obtenus pour les trifluorures de lanthane (III), de cérium (IV) et de cérium (III) par J. WEBER (109). Il a utilisé la méthode de la diffusion multiple Xα (111,112) dans le cas d'une symétrie D_{3h}. A l'aide du modèle théorique proposé par LARSSON (64), il a calculé l'intensité et la distance du

satellite associé au signal principal 3d de l'ion terre rare.

Dans le tableau 1.IV-6, nous présentons les énergies monoélectroniques des différentes orbitales 4f du lanthane (ou du cérium) et 2p du fluorure pour les composés à l'état fondamental et à l'état ionisé ainsi que les énergies de relaxation E_R correspondantes.

Il est intéressant de remarquer que l'écart entre l'orbitale 2p la moins fortement liée et l'orbitale 4f là plus liée diminue fortement lorsqu'on passe de l'état neutre à l'état ionisé. Ceci montre que la participation des orbitales 4f aux orbitales liantes de caractère 2p du fluor augmente en présence du trou.

De plus, la charge électronique totale présente dans la sphère entourant chaque atome de lanthane (ou de cérium) est un peu plus grande après l'ionisation qu'avant celle-ci. Dans le tableau 2.IV-6, nous avons porté le nombre d'électrons présents dans les différentes orbitales. Dans ce tableau, "Int." représente le volume laissé entre les sphères entourant l'atome de lanthane (ou de cérium) et les atomes de fluor; pour les orbitales "virtuelles", soulignées dans le tableau, l'analyse considère les trous vacants au lieu d'électrons, et enfin, les résultats donnés pour les orbitales 2p du fluor doivent être multipliés par trois pour tenir compte de la présence de trois atomes de fluor. Nous constatons qu'au cours de l'ionisation, la population des orbitales 4f passe de 0,49 à 1,72 électrons pour LaF_3, de 1,41 à 2,62 électrons pour $Ce(IV)F_3^+$ et de 1,59 à 2,79 électrons pour CeF_3. L'augmentation du nombre d'électrons 4f est dans chaque cas de 1;2 électrons. Notons qu'elle a lieu préférentiellement à partir des orbitales F 2p, 10 a_1' et 10 e_1'.

On peut penser que l'augmentation du nombre d'électrons 4f est due à un transfert de charge par effet shake-up inter-atomique. Utilisant cette hypothèse, J. WEBER a obtenu pour le rapport d'intensité R du satellite à la raie mère les valeurs indiquées dans le tableau 3.IV-6. D'après ces résultats, le rapport

- Tableau 1.IV-6 -

Valeurs des Energies de Liaison mono-électroniques (en eV) des Orbitales 4f et 2p calculées par la Méthode de Diffusion Multiple Xα pour les Fluorures LaF_3, $Ce(IV)F_3^+$ et CeF_3.

Orbitales	LaF_3	LaF_3^+	E_R	$Ce(IV)F_3^+$	$Ce(IV)F_3^{++}$	E_R	$Ce(III)F_3$	$Ce(III)F_3^+$	E_R
$11a_1'$	7,66	15,22	7,56	10,84	18,40	7,56	8,024	15,477	7,453
$2a_2'$	7,75	15,38	7,63	11,03	18,59	7,56	8,133	15,626	7,493
4f $11e'$	7,766	15,37	7,60	11,04	18,66	7,62	8,15	15,63	7,48
$6a_2''$	7,79	15,44	7,65	11,14	18,75	7,61	8,184	15,694	7,51
$4e''$	7,81	15,45	7,64	11,15	18,77	7,62	8,193	15,708	7,515
Ecart	1,928	0,68		1,14	0,64		1,75	0.662	
$10e_1'$	9,738	16,13	6,392	12,29	19,41	7,12	9,94	16,37	6,43
$5a_2''$	9,86	16,2	6,34	12,52	19,56	7,04	10,09	16,47	6,38
2p $1a_2'$	9,90	16,266	6,364	12,607	19,625	7,018	10,13	16,54	6,41
$3e''$	9,94	16,25	6,31	12,62	19,666	7,045	10,16	16,51	6,35
$9e'$	10,04	16,30	6,26	12,675	19,65	6,975	10,25	16,58	6,33
$10a_1'$	10,09	16,51	6,42	12,825	19,91	7,085	10,34	16,78	6,44
Charge sur La	54,375	54,442		Ce 54,957	55,056		Ce 55,641	55,519	
la Sphère: F	8,807	8,641		F 8,599	8,412		F 8,699	8,539	

- Tableau 2.IV-6 -

Analyse de la Distribution électronique des Différentes Orbitales (en nombre d'électron, n_{el})

		LaF_3			LaF_3^+		
Niveau	n_{el}	4f	F2p	Int.	4f	F2p	Int.
$10a_1'$	2	0,17	0,52	0,18	0,43	0,46	0,14
$11a_1'$	0	1,86	0,03	0,04	1,62	0,11	0,04
$1a_2'$	2	0,06	0,55	0,27	0,24	0,51	0,22
$2a_2'$	0	1,91	0,02	0,02	1,74	0,08	0,03
$5a_2''$	2	0,03	0,56	0,27	0,13	0,55	0,24
$6a_2''$	0	1,95	0,01	0,03	1,86	0,04	0,02
9e'	4	0,03	1,08	0,52	0,22	1,09	0,41
10e'	4	0,15	1,11	0,41	0,50	1,04	0,35
11e'	0	3,84	0,03	0,06	3,41	0,17	0,07
3e''	4	0,05	1,10	0,58	0,20	1,10	0,47
4e''	0	3,91	0,01	0,06	3,78	0,06	0,05
Total	18	0,49	4,92	2,23	1,72	4,75	1,83
		$Ce(IV)F_3^+$			$Ce(IV)F_3^{++}$		
$10a_1'$	2	0,37	0,47	0,16	0,56	0,43	0,12
$11a_1'$	0	1,65	0,09	0,06	1,47	0,15	0,05
$1a_2'$	2	0,19	0,52	0,25	0,33	0,49	0,20
$2a_2'$	0	1,79	0,03	0,03	1,65	0,10	0,04
$5a_2''$	2	0,10	0,54	0,26	0,20	0,53	0,21
$6a_2''$	0	1,88	0,03	0,03	1,79	0,06	0,03
9e'	4	0,06	1,09	0,52	0,17	1,11	0,43
10e'	4	0,55	1,01	0,34	1,07	0,87	0,27
11e'	[illegible]	3,48	0,14	0,09	2,92	0,32	0,10
3e''	4	0,14	1,09	0,55	0,29	1,08	0,45
4e''	0	3,81	0,04	0,07	3,69	0,08	0,06
Total	18	1,41	4,72	2,08	2,62	4,51	1,68
		$Ce(III)F_3$			$Ce(III)F_3^+$		
$10a_1'$	2	0,20	0,51	0,20	0,45	0,45	0,15
$11a_1'$	0	1,84	0,04	0,04	1,61	0,11	0,05
$1a_2'$	2	0,08	0,54	0,29	0,26	0,50	0,23
$2a_2'$	0	1,90	0,02	0,02	1,73	0,08	0,03
$5a_2''$	2	0,04	0,55	0,30	0,14	0,53	0,24
$6a_2''$	0	1,94	0,02	0,02	1,85	0,04	0,02
9e'	4	0,04	1,06	0,56	0,22	1,07	0,45
10e'	4	0,20	1,08	0,44	0,57	1,00	0,37
11e'	0	3,82	0,04	0,06	3,36	0,18	0,08
3e''	4	0,07	1,08	0,62	0,22	1,08	0,51
4e''	1	0,98	0,02	0,05	0,94	0,02	0,01
Total	19	1,59	4,82	2,41	2,79	4,63	1,95

R diminue lorsqu'on passe du lanthane au cérium, c'est-à-dire lorsque la contribution à l'état fondamental de l'ion métallique aux orbitales du ligande augmente, ce qui est en désaccord avec nos résultats expérimentaux.

Les distances calculées entre le satellite et le pic principal sont positives ce qui montre que dans chaque cas, le satellite est à gauche du pic principal, c'est-à-dire correspond à une énergie d'ionisation plus élevée. Remarquons que la méthode de diffusion multiple Xα ne tient pas compte du couplage spin-orbite de la sous-couche 3d et qu'elle ne donne donc que des valeurs approchées des distances satellite-pic principal.

Pour conclure, soulignons que les résultats théoriques de J. WEBER mettent très clairement en évidence le rôle du trou profond sur la position des niveaux extérieurs. Comme on pouvait s'y attendre, la "stabilisation" des orbitales 4f en présence du trou est plus grande que celle des orbitales 2p du fluor. La distance entre ces deux types d'orbitales n'est que de 0,6 à 0,7 eV pour les composés considérés ici. On peut s'attendre à ce que cette distance dépende fortement de la configuration électronique et varie donc à travers la série des terres rares. De plus, il serait important de connaitre comment elle varie avec les différentes approximations faites dans le calcul théorique en particulier avec une variation du paramètre d'échange α.

- Tableau 3.IV-6 -

Intensités Relatives et Positions des Satellites des Signaux 3d calculées par la Méthode de Diffusion Multiple Xα.

	LaF_3			$Ce(IV)F_3^+$		$Ce(III)F_3$	
Symétrie	R	ΔE (en eV) non relaxé	ΔE relaxé	R	ΔE (en eV) non relaxé	R	ΔE (en eV) non relaxé
A_1'	0,074	1,29	1,37	0,024	1,51	0,062	1,31
A_2'	0,065	0,88	1,03	0,024	1,01	0,058	0,91
A_2''	0,036	0,76	0,95	0,019	0,80	0,034	0,78
E' 1)	0,089	0,94	1,10	0,028	1,06	0,073	0,95
E' 2)	0,107	0,76	0,90	0,110	0,82	0,110	0,75
E''	0,050	0,80	0,98	0,027	0,86	0,035	0,80
Total	0,421			0,232		0,372	

CHAPITRE V

ETUDE THEORIQUE DES CONFIGURATIONS $3d^9 4f^2$ (Pr.) ET $3d^9 4f^3$ (Nd.)

V-1. INTRODUCTION

Si deux ou plusieurs électrons ont été éjectés des couches internes d'un atome, les différents niveaux J de la configuration correspondante se répartissent sur un intervalle d'énergie qui peut être relativement grand. Ainsi, les neuf niveaux J de la configuration $3d^8$ du krypton se distribuent sur un intervalle de 13,2 eV et satisfont assez bien au couplage de Russell-Saunders. L'intervalle peut même être plus grand, 25 eV dans le cas de la configuration $3p^5 3d^9$ de cet élément. Si, par contre, l'un des électrons a été ionisé à partir d'une couche plus profonde de l'atome, les niveaux se distribuent sur une largeur plus faible. Ainsi, les multiplets associés à chacun des niveaux j (= 3/2 et 1/2) de la configuration $2p^5 3d^1$ ont une largeur voisine de 4 eV seulement dans les ions des métaux de transition (48).

Les spectres de photoabsorption associés aux configurations excitées $4d^9 4f^1$ du lanthane (113,114) et $4d^9 4f^2$ du cérium, ainsi qu'à leurs configurations $3d^9 4f^1$ et $3d^9 4f^2$ (113,115) ont été analysés. Leur étude met en évidence une démultiplication plus grande dans les spectres 4d que dans les spectres 3d en accord avec les calculs théoriques. Il faut souligner que ces transitions sont régies par la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$, et que le nombre d'électrons 4f initialement égal à q devient q + 1. Elles diffèrent donc nettement des transitions photoélectroniques.

La configuration $4d^9 4f^{13}$, obtenue par éjection d'un électron 4d de l'ytterbium (III), présente une structure complexe répartie sur plus de 20 eV. SIGNORELLI et HAYES (79) ont calculé

les positions des vingt niveaux J de cette configuration dans le couplage intermédiaire, et les ont comparées au spectre de photoélectrons de l'ytterbium (III); l'accord est bon. Au contraire, le spectre associé à la configuration $4d^9 4f^{14}$ (qui possède une seule sous-couche partiellement remplie) ne présente que les deux pics $4d_{3/2}$ et $4d_{5/2}$ dus au couplage spin-orbite, séparés par 10 eV dans le lutétium (III) et 10,7 eV dans l'hafnium (IV). Dans le cas des terres rares légères, le spectre de photoélectrons 4d est aussi démultiplié mais la comparaison avec la théorie est plus difficile. En effet, la constante de couplage spin-orbite ζ_{4d} n'est pas suffisamment grande pour que les niveaux d'énergie puissent être séparés en deux groupes distincts. Par contre, dans la région 3d des terres rares, une nette séparation apparait entre les niveaux d'énergie associés à $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$, à cause d'un fort effet de couplage spin-orbite dans la sous-couche 3d.

On peut penser qu'une partie de la structure multiple observée dans les spectres de photoélectrons 3d des composés de praséodyme et de néodyme est due aux distributions de niveaux d'énergie J associés aux configurations ionisées $3d^9 4f^2$ et $3d^9 4f^3$. Pour tenter de résoudre ce problème, il était important de pouvoir disposer de calculs théoriques de ces distributions.

Après un bref rappel théorique, nous rapporterons dans ce chapitre les calculs qui ont été réalisés pour ces deux configurations. Puis, nous les comparerons à nos résultats expérimentaux.

Rappelons que dans le couplage Russell-Saunders, la première configuration contient 910 états et comporte 107 niveaux de J différents, et la seconde, 3640 états et 386 niveaux de J différents. Un problème de complexité semblable a déjà été traité par TREES (116) pour la configuration $4f^2 5d^1$ de l'ion gazeux Pr^{2+} dont 101 niveaux J avaient été trouvées par SUGAR.

V-2. MODELE THEORIQUE

SLATER a développé une théorie générale (117) qui permet de calculer la différence d'énergie entre les termes d'une configuration. Cette théorie fut élargie et décrite de façon détaillée par CONDON et SHORTLEY (45), puis améliorée par RACAH (118); elle a été comparée aux résultats expérimentaux par JUDD (119) et WYBOURNE (120).

La théorie de Slater peut être utilisée pour calculer les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde d'atomes aussi complexes que ceux des terres rares (121,122). Nous l'appliquons ici aux ions de terres rares de configuration $(Xe)4f^q$.

Dans l'approximation d'ordre zéro, caractérisée par l'Hamiltonien H_o, auquel correspondent les énergies E_{on} et les fonctions d'onde Ψ_{on}, les électrons externes sont supposés soumis à un champ central à symétrie sphérique; celui-ci est dû au noyau et aux 54 électrons associés à la configuration du xénon. Cette approximation revient à négliger la répulsion interélectronique entre les électrons externes et les interactions dues au spin. De plus, tous les électrons sont supposés indépendants. Les fonctions d'onde propres à une seule particule ont la forme:

$$\Psi_{n\ell}(r) = \frac{1}{r} R_{n\ell}(r)\, Y^m_\ell(\theta,\phi) \qquad (5\text{-}1)$$

où $R_{n\ell}(r)$ représente la partie radiale, $Y^m_\ell(\theta,\phi)$, l'harmonique sphérique et n, ℓ et m sont les nombres quantiques qui caractérisent la particule. Dans la méthode Hartree-Fock, les fonctions d'onde Φ sont construites comme un déterminant d'orbitales Φ_i du type:

$$\Phi_i = \Psi_i(r_i)\chi_i(m_s) \qquad (5\text{-}2)$$

où χ_i est la fonction de spin de Pauli et m_s, le nombre quantique de spin. Chaque électron est alors caractérisé par les quatre nombres quantiques n, ℓ, m_s et m_ℓ. Les fonctions d'onde Φ_i sont choisies afin de minimiser l'énergie totale de l'atome et doivent satisfaire un ensemble d'équations couplées,

$$H_o \, \Phi_i(r_1) = \varepsilon_i \, \Phi_i(r_1) \qquad (5\text{-}3)$$

du type:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{Ze^2}{r_1} + e^2 \sum_j \int \frac{|\Phi_j(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \right\} \Phi_i(\vec{r}_1) -$$

$$- e^2 \sum_{j \; (m_{s_j} || m_{s_i})} \left\{ \int \frac{\Phi_j(\vec{r}_2)\Phi_i(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \right\} \Phi_j(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}_1) \qquad (5\text{-}4)$$

Le troisième terme de l'Hamiltonien H_o représente le potentiel moyen dû aux 54 électrons du coeur et le terme final, l'interaction d'échange.

Dans cette approximation, tous les états d'une configuration donnée ont la même énergie. Rappelons qu'une configuration de q électrons est l'ensemble des états où le nombre quantique principal n et le moment angulaire orbital ℓ de chaque électron sont définis mais où m_ℓ et m_s peuvent prendre toutes les valeurs possibles. La dégénérescence d'une configuration est donc égale au produit $2.(2\ell + 1)$.

Si les interactions entre les électrons externes (ici 4f), et l'interaction entre leurs moments angulaires orbitaux et de spin sont introduites, la dégénérescence est partiellement levée. Pour les ions libres de terres rares, les deux interactions dominantes sont les interactions électrostatique et de spin-orbite, auxquelles sont associés les deux Hamiltoniens, H_{el} et H_{so}. Ces deux interactions sont introduites comme des perturbations et la matrice de perturbation P est construite à partir d'éléments,

$$P_{ij} = \int \Phi_{oi} \; P \; \Phi_{oj}$$

où P est égal à $H_{el} + H_{so}$. Cette matrice doit être diagonalisée: or, il faut remarquer que les fonctions Φ_{oi} représentent l'ensemble des fonctions d'onde de tous les états; la matrice P est

donc d'ordre doublement infini et sa diagonalisation reviendrait à résoudre l'équation d'onde totale, ce qui est mathématiquement impossible. Pour réaliser la diagonalisation, on est donc amené à ne considérer que l'interaction entre un nombre fini d'états. Deux états interagissent si P_{ij} est différent de zéro. Si de plus, $|P_{ij}| << |E_i - E_j|$, l'influence de l'interaction sur l'énergie, qui est en première approximation $P_{ij}^2 / (E_i - E_j)$, reste faible. En conséquence, deux états interagissent peu si leurs énergies sont très différentes et il est possible de ne tenir compte que de l'interaction entre états d'une même configuration. L'équation séculaire du système est

$$|P_{ij} + (E_{oi} - \varepsilon) \delta_{ij}| = 0 \qquad (5\text{-}5)$$

En considérant la théorie des moments angulaires et la théorie des groupes, il est possible de choisir un système de référence où les matrices de perturbation P sont aussi simples que possible, c'est-à-dire présentent des éléments nuls.

V-2-1. L'Interaction Electrostatique

L'interaction électrostatique, encore appelée répulsion interélectronique, est définie par l'Hamiltonien

$$H_{el} = \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}} \qquad (5\text{-}6)$$

sommé sur toutes les paires d'électrons. Cette répulsion a pour effet de séparer les niveaux d'énergie d'une configuration en plusieurs termes définis chacun par leur moment total angulaire L et de spin S. Dans le couplage LS, l'état fondamental est déterminé à l'aide des règles de HUND (123); il est caractérisé par le nombre maximal d'électrons non-appariés, c'est-à-dire le plus grand S possible, ainsi que le plus grand L possible.

L'évaluation de la matrice qui correspond à la répulsion interélectronique, fait intervenir des éléments matriciels de type général,

$$< ab \mid \frac{e^2}{r} \mid cd > = \iint \Phi_1(a)\Phi_2(b) \frac{e^2}{r_{12}} \Phi_1(c)\Phi_2(d) \, d\tau \qquad (5\text{-}7)$$

Utilisant l'expression de la fonction d'onde donnée par l'éq. (5-1), on peut séparer les parties radiales des parties angulaires. De plus, $1 / r_{12}$ peut être développé en fonction des polynômes de Legendre, suivant:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{r_<^{\ell}}{r_>^{\ell+1}} P_{\ell}(\cos\theta)$$

où θ est l'angle formé par les rayons vecteurs associés aux électrons 1 et 2; $r_<$ est le plus petit des r_i et r_j et $r_>$, le plus grand.

Le calcul de l'élément matriciel (éq. 5-7) fait apparaitre des intégrales qui ne dépendent que de la partie radiale R de la fonction Φ_i, telles que

$$R^{\ell}(a,b,c,d) = e^2 \int_0^{\infty}\int_0^{\infty} \frac{r_<^{\ell}}{r_>^{\ell+1}} R_1(a)R_2(b)R_1(c)R_2(d)\, dr_1 dr_2 \qquad (5\text{-}8)$$

Il intervient, dans le calcul des éléments diagonaux, des intégrales particulières notées,

$$J(a,b) = \langle ab \mid \frac{e^2}{r} \mid ab \rangle$$

et

$$K(a,b) = \langle ab \mid \frac{e^2}{r} \mid ba \rangle$$

le plus souvent écrites:

$$J(a,b) = \sum_{\ell=0}^{\infty} f^{\ell}\, F^{\ell}(a,b)$$

et

$$K(a,b) = \sum_{\ell=0}^{\infty} g^{\ell}\, G^{\ell}(a,b)$$

où f^{ℓ} et g^{ℓ} sont des coefficients qui ne dépendent que de la partie angulaire de la fonction d'onde, et où les intégrales F^{ℓ} et G^{ℓ}, appelées intégrales ou paramètres radiaux de Slater, sont des cas particuliers de l'intégrale R^{ℓ} (cf. éq. 5-8), soit:

$$F^{\ell}(a,b) = e^2 \int_0^{\infty}\int_0^{\infty} \frac{r_<^{\ell}}{r_>^{\ell+1}} R_1^{\,2}(a)R_2^{\,2}(b)\, dr_1 dr_2$$

et

$$G^{\ell}(a,b) = e^2 \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{r_<^{\ell}}{r_>^{\ell+1}} R_1(a)R_1(b)R_2(a)R_1(b)\, dr_1 dr_2 \qquad (5\text{-}9)$$

Finalement, le calcul des termes d'une sous-couche partiellement remplie fait intervenir (ℓ + 1) intégrales différentes F^0, F^2, F^4,..., $F^{2\ell}$. La plus grande d'entre elles, F^0, est une constante qui sera multipliée par q(q-1)/2. Si les fonctions radiales sont de même forme, les intégrales $F^{2\ell}$ varient de manière inversement proportionnelle au rayon moyen de la sous-couche partiellement remplie.

Lorsqu'on traite des électrons 4f, il est apparu commode d'introduire les paramètres $F_{2\ell}$, qui ont pour expression (45),

$$F_2 = \frac{F^2}{225}\ , \quad F_4 = \frac{F^4}{1089}\ , \quad F_6 = \frac{F^6}{7361{,}64}\ .$$

RACAH (118) a élargi la théorie de Slater et l'a appliquée à des systèmes f^q en introduisant de nouveaux paramètres qui caractérisent les éléments diagonaux correspondant à une même combinaison de L et S (caractérisée par des nombres quantiques auxiliaires). Ces nouveaux paramètres E^0, E^1, E^2 et E^3 sont des combinaisons linéaires des intégrales de Slater, et pour une configuration f^q, ils ont pour expression (87,118),

$$E^0 = F^0 - 10\ F_2 - 33\ F_4 - 286\ F_6$$

$$E^1 = (\ 70\ F_2 + 231\ F_4 + 2002\ F_6\ )\ /\ 9$$

$$E^2 = (\ F_2 - 3\ F_4 + 7\ F_6\ )\ /\ 9$$

$$E^3 = (\ 5\ F_2 + 6\ F_4 - 91\ F_6\ )\ /\ 3$$

Rappelons que l'état fondamental associé à la configuration f^2 (^{3}H), a pour énergie, $E^0 - 9\ E^3$. Quant à l'état fondamental de la configuration f^3 (^{4}I), il a pour énergie, $3\ E^0 - 21\ E^3$.

V-2-2. L'Interaction Spin-Orbite

L'interaction spin-orbite est due au spin électronique.

Elle résulte de l'interaction du moment magnétique propre de l'électron avec le champ magnétique dû à son mouvement orbital (effet relativiste). Elle est définie par l'Hamiltonien

$$H_{so} = \sum_{i=1}^{n} \xi(r_i)\, \vec{\ell}_i . \vec{s}_i \qquad (5\text{-}10)$$

où

$$\xi(r_i) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r_i} \frac{\partial V(r_i)}{\partial r_i} . \qquad (5\text{-}11)$$

Les éléments diagonaux de la matrice spin-orbite correspondant à une couche $n\ell$ partiellement remplie par q électrons, ont pour expression,

$$\hbar^{-2}\, \zeta_{n\ell} \sum_{i=1}^{q} m_{\ell_i} . m_{s_i} \qquad (5\text{-}12)$$

où m_{ℓ_i} et m_{s_i} sont les projections des moments angulaires orbital ℓ_i et de spin de l'électron i sur un même axe de référence et où $\zeta_{n\ell}$ est égal à

$$\hbar^2 \int_0^\infty R^2_{n\ell}(r)\, \xi(r)\, dr \; ; \qquad (5\text{-}13)$$

$\zeta_{n\ell}$ représente la partie radiale de l'interaction spin-orbite.

Pour les terres rares, la répulsion interélectronique est de beaucoup plus forte que l'interaction spin-orbite et la démultiplication due à l'Hamiltonien H_{so} reste généralement inférieure à la distance énergétique entre les termes. On peut alors considérer en première approximation que les moments angulaires $\vec{\ell}_i$ et $\vec{s}_i$ se couplent selon le modèle Russell-Saunders, pour donner les moments angulaires totaux L et S et le moment angulaire total J tel que $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Chaque terme est caractérisé par L et S; il est (2L + 1)(2S + 1)-fois dégénéré et L et S sont de "bons" nombres quantiques.

Toutefois, le couplage LS ne constitue qu'une approximation et il n'est valable le plus souvent que pour le multiplet de l'état fondamental. En effet, il existe une interaction entre

les niveaux qui ont une même valeur de J et des valeurs différentes de L et de S. Dans certains cas, cette interaction ne peut plus être négligée et le couplage est de type intermédiaire (45). Les énergies sont alors obtenues en diagonalisant autant de matrices qu'il y a de valeurs différentes de J, et chaque matrice est d'ordre égal au nombre de niveaux ayant cette valeur de J. Les fonctions d'onde sont des combinaisons linéaires des fonctions d'onde obtenues dans le couplage LS.

V-3. CADRE THEORIQUE UTILISE

Nous présentons dans ce paragraphe les calculs qui ont été effectués par le Dr. N. SPECTOR sur l'ordinateur Univac du "National Bureau of Standards" (124), grâce à l'utilisation de programmes mis à disposition par le Dr. J. SUGAR.

Ces calculs sont relatifs aux configurations $3d^9 4f^2$ du Praséodyme et $3d^9 4f^3$ du Néodyme; ils tiennent compte des interactions électrostatique et spin-orbite et utilisent donc le modèle du couplage intermédiaire (45) (cf. §. V-2). L'Hamiltonien est écrit comme une somme de matrices d'énergie, chaque matrice représentant une interaction électrostatique ou spin-orbite, et il a pour expression:

$$H = \sum_k (f_k F_k + g_k G_k) + \sum_i \zeta_i Z_i \qquad (5\text{-}14)$$

où f_k, g_k et ζ_i sont respectivement les matrices angulaires des interactions électrostatique directe, d'échange et de spin-orbite. Les quantités F_k, G_k et Z_i représentent les intégrales radiales de Slater et de spin-orbite. Les valeurs de ces intégrales sont déterminées par interpolation des résultats théoriques obtenus pour les terres rares du début et de la fin de la série. Sachant que l'énergie totale de chaque terme est la somme des éléments diagonaux associés à chacun des niveaux J, chaque matrice est diagonalisée séparément.

A l'aide des matrices d'énergie angulaires et des paramètres

radiaux, les facteurs suivants ont été calculés:

1). les valeurs propres E_i de chaque matrice J à une constante additive près;

2). les dérivées des valeurs propres par rapport à chaque paramètre p^k. Ces dérivées sont définies par $(T^{-1} p^k T)_{ii}$ où T est la matrice des vecteurs propres.

3). les vecteurs propres et les carrés de leurs coefficients dans le couplage LS pur.

Considérons dans le cadre de l'approximation soudaine (52, 53), une transition électronique entre l'état fondamental du système et l'un de ses états ionisés. D'après le "principe de Copenhague", la probabilité que la transition ait lieu vers l'un des termes de la configuration finale, est proportionnelle au carré du coefficient de parenté fractionnaire de ce terme par rapport à l'état fondamental du système. Cette méthode a déjà été utilisée par COX pour étudier l'ionisation $4f^q \rightarrow 4f^{q-1}$ (50). A partir des facteurs indiqués dans 3), il est possible de déduire les carrés des coefficients de parenté fractionnaire de l'état ionisé $3d^9 4f^q$ par rapport à l'état fondamental $3d^{10} 4f^q$ pour q = 2 ou 3, donc la probabilité en couplage LS pur que la transition s'effectue vers l'un des termes de la configuration ionisée.

V-4. DISTRIBUTION DES NIVEAUX D'ENERGIE-J DES CONFIGURATIONS $3d^9 4f^2$ ET $3d^9 4f^3$.

V-4-1. La Configuration $3d^9 4f^2$

Le Praséodyme (III) possède la configuration électronique $(Xe)4f^2$, à laquelle correspondent dans le couplage Russell-Saunders les termes ^3H, ^3F, ^1G, ^1D, ^3P, ^1I et ^1S, soit 13 niveaux de J différents et 91 états. D'après la règle de Hund, le terme le plus stable est ^3H; il caractérise donc l'état fondamental.

Pour déterminer la configuration ionisée $3d^9 4f^2$, nous nous

sommes interessés uniquement au couplage de ^3H avec le terme ^2D, associé à la configuration d^9. Nous indiquons ci-dessous pour chaque valeur de J les états finaux qui en résultent:

J = 3/2	^4F
5/2	^2F, ^4F, ^4G
7/2	^2F, ^4F, ^2G, ^4G, ^4H
9/2	^4F, ^2G, ^4G, ^2H, ^4H, ^4I
11/2	^4G, ^2H, ^4H, ^2I, ^4I, ^4K
13/2	^4H, ^2I, ^4I, ^2K, ^4K
15/2	^4I, ^2K, ^4K
17/2	^4K.

Les différentes valeurs de J résultant de ce couplage, ainsi que la quantité J_j, égale au nombre de fois qu'intervient une même valeur de J, sont indiquées dans le tableau 12.

- Tableau 12 -

d^9f^2	$^2D_{5/2}$								$^2D_{3/2}$					
$^3H_4$	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2			5/2	7/2	9/2	11/2		
$^3H_5$		5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2			7/2	9/2	11/2	13/2	
$^3H_6$			7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2			9/2	11/2	13/2	15/2
J_j	1	2	3	3	3	3	2	1	1	2	3	3	2	1

Le couplage des termes ^3H et ^2D produit ainsi 18 niveaux de J différents pour $^2D_{5/2}$ et 12 niveaux pour $^2D_{3/2}$. Le terme ^3H se divise en trois sous-niveaux $^3H_4$, $^3H_5$ et $^3H_6$. Parmi ceux-ci, c'est $^3H_4$ qui est le plus peuplé; en effet, comme le montre le tableau ci-dessous, les barycentres des deux autres sous-niveaux sont distants du premier d'une énergie nettement plus grande que l'énergie d'agitation thermique ($kT \simeq 200\ cm^{-1}$).

Barycentres des Niveaux J du terme ^3H de la configuration $(Xe)4f^2$ en cm^{-1} (106).

	Pr^{3+}	$Pr_xLa_{1-x}F_3$	$Pr_xLa_{1-x}Cl_3$	$Pr_xLa_{1-x}Br_3$
$^3H_4$	0	0	0	0
$^3H_5$	2152	2162	2119	2087
$^3H_6$	4389	≃4300	4307	4174

Finalement, des 33 états du terme ^3H, seuls les 9 états du sous-niveau $^3H_4$ sont également peuplés. Il faut remarquer toutefois que le "champ cristallin" peut modifier la population de ces 9 états de manière différente suivant la loi de distribution de Boltzmann, mais nous négligeons ici cet effet.

La probabilité de former à partir du sous-niveau fondamental ($^3H_4$) une combinaison de J donné, définit l'intensité relative $\mathcal{J}$ associée à ce niveau J. Nous supposerons que cette probabilité est égale à la probabilité calculée dans le couplage LS pur multipliée par un facteur de pondération $\mathcal{P}$ donné par l'expression,

$$\mathcal{P} = (2J + 1) \frac{(J_j : LSJ_o)}{(J_j : LS)} \qquad (5\text{-}15)$$

où $(J_j : LSJ_o)$ et $(J_j : LS)$ sont respectivement les nombres de niveaux ayant la même valeur de J et qui sont obtenus par le couplage de $^2D_{5/2}$ (ou $^2D_{3/2}$) avec le sous-niveau fondamental LSJ_o ($^3H_4$) ou avec le terme fondamental LS (^3H). Nous obtenons pour les valeurs indiquées dans le tableau 13.

- Tableau 13 -

	$^2D_{5/2}$						$^2D_{3/2}$			
J =	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	5/2	7/2	9/2	11/2
$\mathcal{P}$ =	4	3	8/3	10/3	4	14/3	6	4	10/3	4

Les énergies des niveaux appartenant à la configuration $3d^9 4f^2$ et ayant des valeurs de J différentes, ont été calculées à l'aide des paramètres radiaux suivants (en eV):

E^o	940,0000		
$E^1(4f,4f)$	0,6160	$G_1(3d,4f)$	0,1200
$E^2(4f,4f)$	0,0030	$G_3(3d,4f)$	0,0083
$E^3(4f,4f)$	0,0600	$G_5(3d,4f)$	0,0011
$F_2(3d,4f)$	-0,0505	ζ_{4f}	0,1100
$F_4(3d,4f)$	-0,0042	ζ_{3d}	-7,0000

Les résultats sont présentés dans le tableau 14.

- Tableau 14 -

La Configuration $3d^9 4f^2$

J	Nombre de Niveaux	Σ en%	J_j	Valeurs Propres et Probabilités (en %) dans le Couplage LS.			
				$^2D_{5/2}$		$^2D_{3/2}$	
1/2	4 + 4	----	--	933,05	98	950,5	73,6
				933,5	96,6	952,03	19,1
				935,47	1,7	953,07	7,4
				936,42	3,6	953,68	0
3/2	8 + 7	100	1	931,19	92,5	950,37	0
				932,81	5	951,26	"
				933,32	1,24	952,31	"
				933,99	0	953,0	"
				934,2	1	953,79	"
				935,24	0	954,31	"
				936,33	0	956,79	0
				937,54	0		
5/2	11 + 8	200.2	2	931,29	79,8	949,83	38,9
		+		932,41	57,3	950,3	9,1
		99,2	1	932,55	24,0	95o,71	3,6
				932,97	9,6	951,57	0
				934,03	0	952,38	0
				934,66	3,5	953,18	0
				935,6	0	954,12	47
				935,83	2,1	954,12	0
				936,19	22,6		
				937,51	1,3		
				939,32	0		
7/2	11 + 8	300,5	3	931,55	70,3	949,68	55,6
		+		932,13	34,2	950,42	12,2
		199,0	2	932,63	22,2	950,66	7,7
				932,87	24,9	950,82	9,3
				933,06	32,5	952,10	71,1
				933,72	33,3	952,76	10,15
				934,38	3,6	953,43	0
				934,88	2,95	954,04	32,5
				935,84	0		
				936,71	32,1		
				937,46	44,5		

- Tableau 14 -
(suite et fin)

J	Nombre de Niveaux	Σ en%	J_j	Valeurs Propres et Probabilités (en %) dans le Couplage LS.			
9/2	10 + 7	299,75	3	931,95	59.5	949,72	80,1
		+		932,45	37,9	950,16	43,35
		300,25	3	932,9	51,05	950,28	94,4
				933,02	32,7	950,89	13,2
				933,57	23,6	951,2	17,5
				933,82	16,45	951,52	25,5
				934,14	41,5	954,45	26,2
				935,21	1,65		
				935,75	1,2		
				936,47	34,2		
11/2	7 + 6	299,95	3	932,38	55,7	949,34	97,75
		+		932,65	65,5	950,28	61,25
		299,9	3	933,02	60	950,6	83,4
				933,35	60,1	950,83	31,5
				933,58	5,9	951,45	25,0
				933,9	52,2	953,35	1
				935,79	0		
13/2	6 + 3	300,05	3	931,99	97,7	949,74	100
		+		932,64	53,9	951,09	99,4
		199,4	2	933,01	75,7	953,57	0
				933,30	15,4		
				934,13	55,35		
				936,16	2		
15/2	3 + 2	199,9	2	932,11	100	950,16	98,9
		+		933,11	99,9	951,91	1
		99,9	1	935,73	0		
17/2	2	100	1	932,24	99,5	------	
				934,07	0		

La somme des probabilités Σ associées à chaque niveau d'énergie de ^3H est très proche des valeurs de J_j. Cela montre qu'il y a peu d'interaction entre les deux groupes d'états provenant de $^2D_{5/2}$ et $^2D_{3/2}$.

A partir du tableau 14, nous remarquons que pour chaque valeur de J, les niveaux d'énergie se distribuent sur des intervalles dont la largeur varie entre 1,8 et 8,0 eV pour le sous-niveau $^2D_{5/2}$ et entre 1,75 et 6,4 eV pour le sous-niveau $^2D_{3/2}$. En outre, les deux groupes de niveaux sont distants de 10,02 eV alors que la séparation est égale à 21,25 eV pour la configuration $3d^9$.

Tenant compte des tableaux 13 et 14, nous avons calculé les intensités relatives $\mathcal{J}$ des différents niveaux d'énergie associés à chaque valeur de J, comme indiqué ci-dessus. Nous obtenons ainsi pour la configuration $3d^9 4f^2$ le tableau 15, où nous n'avons retenu que les niveaux ayant une intensité $\mathcal{J}$ supérieure à 0,2.

La figure 10 montre la distribution de l'intensité relative $\mathcal{J}$ en fonction des valeurs propres E. Celles-ci se répartissent pour chacune des composantes $^2D_{5/2}, ^3H$ et $^2D_{3/2}, ^3H$ en deux groupes de largeur et d'intensité différentes. Le premier groupe comporte un ensemble dense de niveaux caractérisés par des intensités relativement fortes; il est suivi de quelques niveaux d'intensité plus faible nettement séparés des précédents. Pour la composante $^2D_{5/2}, ^3H$, les niveaux sont répartis sur une largeur totale de 6,3 eV alors que le premier groupe de forte intensité s'étend sur 2,95 eV et le second sur 1,3 eV. La valeur moyenne pondérée des énergies de chaque groupe est 932,64 eV et 936,78 eV; leur distance est donc 4,14 eV. Pour la composante $^2D_{3/2}, ^3H$, ces valeurs deviennent respectivement 5,1 eV pour la largeur totale, 3,4 eV pour la largeur du premier groupe de niveaux, 0,4 eV pour le second et 3,76 eV pour l'écart entre les deux groupes.

Quant aux intensités relatives $\mathcal{J}$, elles augmentent brusquement à partir des énergies 931,2 eV et 949,3 eV puis elles décroissent lentement et irrégulièrement vers la gauche, donnant l'apparence d'une forte asymétrie dans la distribution des niveaux. Mais nous n'avons tenu compte que du terme fondamental de

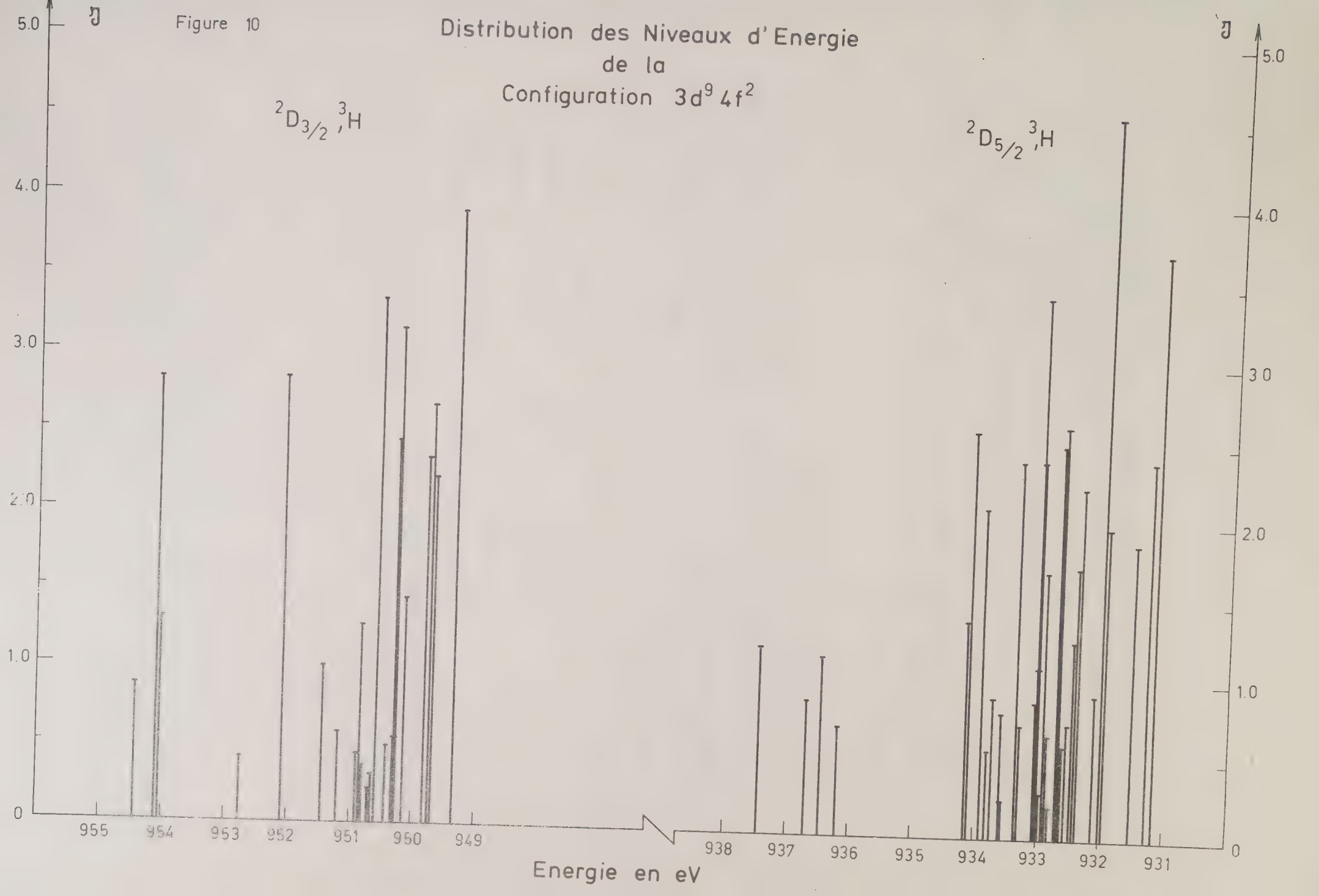
- Tableau 15 -

Intensités des différents Niveaux d'Energie de la Configuration $3d^9 4f^2$

J	$^2D_{5/2}$ Valeurs Propres en eV	$^2D_{5/2}$ P	$^2D_{5/2}$ J	$^2D_{3/2}$ Valeurs Propres en eV	$^2D_{3/2}$ P	$^2D_{3/2}$ J
3/2	931,19	4	3,7	------		
	932,81		0,2			
5/2	931,29	3	2,39	949,83	6	2,33
	932,41		1,72	950,3		0,55
	932,55		0,72	950,71		0,22
	932,97		0,29	954,12		2,82
	936,19		0,68			
7/2	931,55	8/3	1,37	949,68	4	2,22
	932,13		0,91	950,42		0,49
	932,63		0,59	950,66		0,31
	932,87		0,66	950,82		0,37
	933,06		0,87	952,1		2,84
	933,72		0,89	952,76		0,41
	936,71		0,86	954,04		1,3
	937,46		1,19			
9/2	931,95	10/3	1,98	949,72	10/3	2,67
	932,45		1,26	950,16		1,44
	932,9		1,7	950,28		3,15
	933,02		1,09	950,89		0,44
	933,57		0,79	951,2		0,58
	933,82		0,55	951,52		0,85
	934,14		1,38	954,45		0,87
	936,47		1,14			
11/2	932,38	4	2,23	949,34	4	3,91
	932,65		2,62	950,28		2,45
	933,02		2,4	950,6		3,34
	933,35		2,4	950,83		1,26
	933,58		0,24	951,45		1,0
	933,9		2,09			
13/2	931,99	14/3	4,56	------		
	932,64		2,51			
	933,01		3,53			
	933,3		0,72			
	934,1		2,58			

la configuration $4f^2$, ce qui peut favoriser l'intensité des niveaux de basses énergies; par contre, les effets de couplage intermédiaire peuvent déplacer légèrement la distribution de l'intensité vers les grandes énergies. La figure 10 a tendance à accentuer l'importance des deuxièmes groupes de niveaux à la fois pour $^2D_{5/2}$, ^3H et $^2D_{3/2}$, ^3H. En fait, les intensités relati-

Figure 10


Distribution des Niveaux d'Energie
de la
Configuration $3d^9 4f^2$
$^2D_{3/2}$,^3H
$^2D_{5/2}$,^3H
J
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
955
954
953
952
951
950
949
938
937
936
935
934
933
932
931
Energie en eV

ves des niveaux d'énergie compris respectivement dans les intervalles 936,2 et 937,5 eV et 954 et 954,5 eV ne contribuent que pour 7,26 % à l'intensité totale de la composante $^2D_{5/2}, ^3H$ et pour 13,93 % à l'intensité totale de la composante $^2D_{3/2}, ^3H$. Enfin, le rapport des intensités totales des deux composantes $^2D, ^3H$ est égal à 1,48, cette valeur est légèrement inférieure à 1,5 mais ceci peut s'expliquer par le fait que nous avons négligé les niveaux d'énergie dont l'intensité relative est inférieure à 0,2.

V-4-2. La Configuration $3d^9 4f^3$

La méthode de calcul et les notations sont analogues à celles utilisées pour l'étude de la configuration $3d^9 4f^2$. Nous avons déterminé la distribution des niveaux d'énergie J de la configuration $3d^9 4f^3$ de l'ion Nd^{3+} à l'aide des paramètres radiaux indiqués ci-dessous en eV:

E^0	990,0000		
$E^1(4f,4f)$	0,6480	$G_1(3d,4f)$	0,1242
$E^2(4f,4f)$	0,0030	$G_3(3d,4f)$	0,0085
$E^3(4f,4f)$	0,0720	$G_5(3d,4f)$	0,0012
$F_2(3d,4f)$	-0,0619	ζ_{4f}	0,1400
$F_4(3d,4f)$	-0,0043	ζ_{3d}	-8,5000

Comme pour le praséodyme, nous ne tenons compte que du couplage entre le terme ^2D et le terme ^4I caractéristique de l'état fondamental de la configuration $4f^3$. Les états finaux qui en résultent sont les suivants pour chaque valeur de J,

J = 2	^5G
3	$^3G, ^5G, ^5H$
4	$^3G, ^5G, ^3H, ^5H, ^5I$
5	$^3G, ^5G, ^3H, ^5H, ^3I, ^5I, ^5K$
6	$^5G, ^3H, ^5H, ^3I, ^5I, ^3K, ^5K, ^5L$
7	$^5H, ^3I, ^5I, ^3K, ^5K, ^3L, ^5L$
8	$^5I, ^3K, ^5K, ^3L, ^5L$
9	$^5K, ^3L, ^5L$
10	^5L.

En principe, seuls les dix états du sous-niveau $^4I_{9/2}$ sont thermiquement peuplés parmi les 52 états que comporte le terme ^4I. Les différentes valeurs de J résultant du couplage des configurations d^9 et $4f^3$ sont indiquées dans le tableau 16.

- Tableau 16 -

$3d^9 4f^3$	$^2D_{5/2}$										$^2D_{3/2}$						
$^4I_{9/2}$	2	3	4	5	6	7					3	4	5	6			
$^4I_{11/2}$		3	4	5	6	7	8					4	5	6	7		
$^4I_{13/2}$			4	5	6	7	8	9					5	6	7	8	
$^4I_{15/2}$				5	6	7	8	9	10					6	7	8	9
J_j	1	2	3	4	4	4	3	2	1		1	2	3	4	3	2	1

Le couplage produit ainsi 24 niveaux J différents pour $^2D_{5/2}$ et 16 niveaux J pour $^2D_{3/2}$.

Le tableau 17 donne les valeurs propres (en eV) pour chaque valeur de J appartenant à la configuration $3d^9 4f^3$ ainsi que les probabilités qui leur sont associées en couplage LS pur. Notons que la somme des probabilités, Σ, associées à chaque valeur propre est très proche des valeurs trouvées pour J_j (cf. Tableau 16), ce qui montre que là encore l'interaction entre les états provenant de $^2D_{5/2}$ et $^2D_{3/2}$ est faible.

D'après le tableau 17, pour chaque valeur de J, les niveaux d'énergie se répartissent sur des intervalles dont la largeur varie entre 4,4 et 11,9 eV pour la composante $^2D_{5/2}, ^4I$ et entre 4,7 et 10,6 eV pour la composante $^2D_{3/2}, ^4I$. Ces deux composantes sont distantes de 9,2 eV (Rappelons que pour la configuration $3d^9$ seule, cette distance est égale à 21,25 eV).

Avec les mêmes hypothèses que pour le praséodyme, nous introduisons dans le calcul des intensités relatives, un facteur de pondération $\mathcal{P}$, dont les valeurs sont données dans le tableau 18.

- Tableau 17 -

La Configuration $3d^9 4f^3$

J	Nombre de niveaux	Σ en %	J_j	Valeurs Propres et Probabilités dans le Couplage LS pur (en %, notées en dessous de la valeur propre correspondante).
0	7 + 6	------	--	$^2D_{5/2}$, 980,82 982,52 982,78 983,48 984,56 985,91 989,72 $^2D_{3/2}$, 1002,31 1002,95 1003,75 1004,38 1006,38 1007,39
1	20 + 15	------	--	$^2D_{5/2}$, 980,59 981,55 982,0 982,23 982,49 982,71 982,87 983,56 983,74 984,37 985,01 985,28 985,6 986,08 986,47 987,28 988,38 988,9 989,75 991,49 $^2D_{3/2}$, 1002,43 1003,01 1003,32 1004,26 1004,9 1005,06 1005,83 1006,13 1006,63 1007,05 1007,40 1007,73 1008,79 1009,02 1012,51
2	29 + 22	99,5	1	$^2D_{5/2}$, 979,06 980,36 981,03 981,5 981,63 981,8 981,97 96,7 0 0 1,6 0 0 0 982,32 982,34 982,68 982,7 982,88 983,16 983,40 0 0 0 0 0 0 0 983,85 983,88 984,19 984,93 985,0 985,4 985,67 0 0 0 0 0 0 0 986,00 986,40 986,61 986,91 987,48 988,54 989,5 0 0 0 0 0 0 0 990,2 0 $^2D_{3/2}$, 1002,27 1002,64 1003,11 1003,34 1003,54 1003,93 1004,12 1004,34 1004,63 1004,76 1005,05 1005,35 1005,83 1006,38 1006,61 1006,99 1007,24 1007,53 1008,01 1009,23 1010,74 1011,65

- Tableau 17 -
(suite)

J	Nombre de niveaux	Σ en %	J_j	Valeurs Propres et Probabilités dans le Couplage LS pur.						
3	34 + 27	202	2	$^2D_{5/2}$,	979,06 92	979,96 81	980,33 0	980,93 4	981,23 1	981,52 1	981,90 1
					982,14 1	982,29 1	982,38 1	982,67 2	982,86 0	983,07 1	983,17 1
					983,27 1	983,74 0	984,05 0	984,22 0	984,61 0	984,91 3	985,00 1
					985,28 0	985,32 8	985,53 0	985,98 0	986,48 1	986,54 1	986,7 0
					987,0 0	987,5 0	987,68 0	988,53 0	990,21 0	990,96 0	
		97	1	$^2D_{3/2}$,	1001,71 43	1002,46 11	1002,52 2	1003,13 0	1003,2 1	1003,43 1	
					1003,7 1	1003,91 1	1004,33 0	1004,7 0	1004,8 0	1005,02 21	
					1005,4 1	1005,77 3	1006,1 1	1006,38 8	1006,51 0	1006,68 0	
					1006,98 0	1007,25 0	1007,52 2	1007,7 1	1008,89 0	1009,69 0	
					1011,53 0	1012,24 0					

- Tableau 17 -
(suite)

J	Nombre de niveaux	Σ en %	J_j	Valeurs Propres et Probabilités dans le Couplage LS pur.						
4	35 + 26	299	3	$^2D_{5/2}$,	979,12 86	980,02 61	980,34 2	980,77 39	980,9 3	981,03 11	981,2 7
					981,44 14	981,58 6	982,01 1	982,22 5	982,55 6	982,69 1	982,83 1
					983,11 2	983,31 8	983,57 1	983,66 1	984,17 2	984,46 0	984,52 4
					984,68 3	984,97 8	985,15 3	985,25 2	985,42 5	985,52 1	986,07 1
					986,25 5	986,4 6	986,89 3	987,35 0	987,61 0	990,56 0	990,74 0
		203	2	$^2D_{3/2}$,	1001,41 63	1002,27 35	1002,59 14	1002,82 6	1003,07 0	1003,48 4	
					1003,67 9	1003,8 10	1003,96 2	1004,26 0	1004,64 0	1004,96 14	
					1005,28 24	1005,58 2	1005,88 0	1006,04 0	1006,4 4	1006,45 0	
					1006,75 2	1006,99 13	1007,61 0	1007,69 1	1008,24 0	1008,78 0	
					1010,56 0	1012,01 0					

- Tableau 17 -
(suite)

J	Nombre de niveaux	Σ en %	J_j	Valeurs Propres et Probabilités dans le Couplage LS pur.						
5	32 + 22	396	4	$^2D_{5/2}$	979,29 84,5	979,93 68,4	980,6 48,9	980,81 4,6	981,02 10,3	981,2 23,4	981,51 1,5
					981,67 29,2	981,81 10,4	982,24 6	982,35 4	982,71 7,5	982,82 9,1	983,05 4,5
					983,2 17,1	983,68 1,6	983,84 1,5	984,33 1,5	984,50 1,1	984,80 7	984,89 3,4
					985,2 7,1	985,36 6,8	985,76 1,3	985,84 11,6	986,47 14,84	986,62 7,9	986,94 6
					987,28 0	988,74 0	989,85 0	990,8 0			
		292,9	3	$^2D_{3/2}$,	1001,26 84,5	1001,68 89	1002,42 39,1	1002,64 4,7	1002,94 5,9	1003,41 11,2	
					1003,59 1,5	1003,74 1,5	1004,00 3,7	1004,15 18	1004,83 9,1	1005,34 0,5	
					1005,89 2,8	1006,04 0	1006,47 7,1	1006,7 8,7	1007,02 4,4	1007,4 0	
					1007,73 0	1008,21 0	1009,82 0	1011,03 0			

- Tableau 17 -
(suite)

J	Nombre de niveaux	Σ en %	J_j	Valeurs Propres et Probabilités dans le Couplage LS pur.
6	26 + 18	401,7	4	$^2D_{5/2}$, 979,55 (84,5) 979,99 (81,5) 980,45 (67,7) 980,88 (26,3) 981,16 (16,9) 981,41 (16,6) 981,69 (12,1)
				982,03 (6,5) 982,24 (1) 982,32 (7,3) 982,4 (2,8) 982,77 (3,2) 982,98 (5,5) 983,36 (17,3)
				983,65 (3,8) 983,99 (2,3) 984,06 (1,3) 984,35 (4,45) 984,8 (4,2) 985,14 (3,4) 985,18 (5)
				985,5 (25,6) 986,68 (0) 987,05 (0) 987,83 (1,9) 989,03 (0)
		399,25	4	$^2D_{3/2}$, 1000,65 (97,2) 1001,36 (92,5) 1001,75 (88,6) 1002,44 (55,7) 1002,71 (4,3) 1003,07 (3)
				1003,47 (2,9) 1003,99 (8,5) 1004,22 (4,9) 1004,46 (5,2) 1004,7 (7,65) 1004,94 (6,7)
				1005,19 (0) 1005,97 (1) 1006,42 (18,4) 1006,53 (2) 1008,23 (0) 1008,47 (0)
7	19 + 12	400,5	4	$^2D_{5/2}$, 979,91 (95,9) 979,83 (87,35) 980,31 (80,7) 980,89 (71,5) 981,5 (17) 981,6 (7,8) 982,03 (7,6)
				982,36 (0) 982,64 (4,9) 982,99 (5,5) 983,40 (0) 983,67 (3,7) 983,93 (3,5) 984,22 (1,7)
				984,45 (5,8) 985,12 (1) 985,52 (4,9) 986,7 (0) 986,93 (0)
		299,8	3	$^2D_{3/2}$, 1001,04 (99) 1001,85 (94,1) 1002,13 (82,3) 1003,27 (1,7) 1004,14 (2) 1004,5 (2,3)
				1004,58 (0) 1004,88 (7,7) 1005,75 (0) 1006,20 (4,7) 1006,78 (3,5) 1007,73 (1,9)

- Tableau 17 -
(suite et fin)

J	Nombre de niveaux	Σ en %	J_j	Valeurs Propres et Probabilités dans le Couplage LS pur.
8	12 + 7	299	3	$^2D_{5/2}$, 979,83 (98) 980,31 (95) 980,85 (87) 981,36 (4) 982,4 (1) 982,89 (8) 982,95 (4) 983,39 (0) 983,7 (1) 984,42 (1) 985,21 (0) 985,54 (0)
		201	2	$^2D_{3/2}$, 1001,45 (99) 1002,37 (99) 1003,07 (1) 1004,38 (1) 1004,82 (1) 1006,00 (0) 1006,42 (0)
9	7 + 4	200	2	$^2D_{5/2}$, 979,97 (99) 980,63 (99) 981,73 (1) 982,71 (1) 983,49 (0) 984,49 (0) 985,65 (0)
		99	1	$^2D_{3/2}$, 1001,89 (96) 1003,45 (3) 1004,24 (0) 1006,57 (0)
10	4 + 1	99	1	$^2D_{5/2}$, 980,13 (97) 981,81 (2) 982,67 (0) 984,5 (0)
				$^2D_{3/2}$, 1004,44 (0)
11	1	------	--	$^2D_{5/2}$, 982,7.

- Tableau 18 -

	$^2D_{5/2}$						$^2D_{3/2}$			
J =	2	3	4	5	6	7	3	4	5	6
$\mathcal{P}$ =	5	7/2	3	11/4	13/4	15/4	7	9/2	11/3	13/4

Tenant compte des tableaux 17 et 18, nous avons calculé les intensités relatives $\mathcal{J}$ des différents niveaux d'énergie associés à chaque valeur de J ($\mathcal{J} \geq 0{,}2$). Leurs valeurs sont présentés dans le tableau 19.

La figure 11 représente la distribution des intensités relatives $\mathcal{J}$ en fonction des valeurs propres E pour la configuration $3d^9 4f^3$. Nous remarquons que les deux plus basses valeurs propres pour J = 2 et 3 coïncident presque (à 0,0002 eV près), mais cette coïncidence est purement fortuite car les dérivées de ces valeurs propres sont différentes.

Comme pour le praséodyme, les niveaux d'énergie se répartissent en deux groupes de niveaux, d'intensité et de largeur différentes pour chacune des composantes $^2D_{5/2}, ^4I$ et $^2D_{3/2}, ^4I$. Au premier groupe de niveaux correspondent des intensités relativement fortes. Pour la composante $^2D_{5/2}, ^4I$, le premier groupe de niveaux présente une largeur de 4,3 eV, et le second, une largeur de 2,2 eV; la largeur totale est de 7,6 eV (6,3 eV pour la composante $^2D_{3/2}, ^4I$). La distinction en deux groupes de niveaux est moins nette pour cette dernière composante. De plus, chaque composante présente une augmentation brutale de l'intensité à 979,06 eV et 1000,65 eV. L'intensité des niveaux d'énergie compris entre 984,45 et 986,62 eV ne contribue que pour 4,7 % à l'intensité totale de la composante $^2D_{5/2}, ^4I$. Le rapport des intensités totales des composantes $^2D, ^4I$ est égale à 1,45, valeur voisine de celle qui a été trouvée pour le praséodyme.

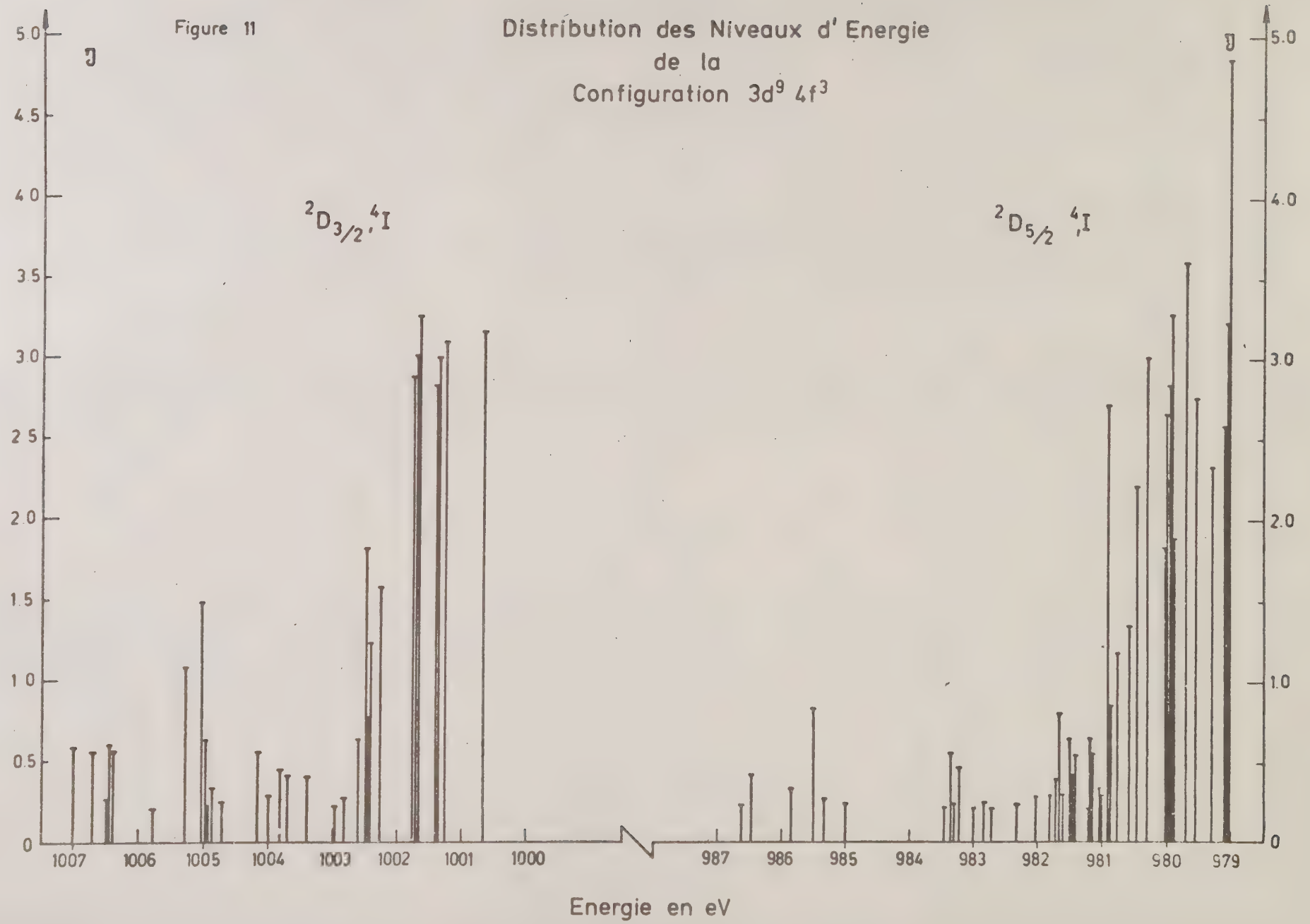
- Tableau 19 -

Intensités des différents Niveaux d'Energie de la Configuration $3d^9 4f^3$

J	Valeurs Propres en eV	$^2D_{5/2}$ P	$^2D_{5/2}$ J	Valeurs Propres en eV	$^2D_{3/2}$ P	$^2D_{3/2}$ J
2	979,06	5	4,85	-------	---	----
3	979,06	7/2	3,22	1001,71	7	3,01
	979,96		2,83	1002,46		0,77
	985,32		0,28	1005,02		1,47
				1005,77		0,21
				1006,38		0,56
4	979,12	3	2,58	1001,41	9/2	2,83
	980,02		1,83	1002,27		1,58
	980,77		1,17	1002,59		0,63
	981,03		0,33	1002,82		0,27
	981,20		0,21	1003,67		0,41
	981,44		0,42	1003,80		0,45
	983,31		0,24	1004,96		0,63
	984,97		0,24	1005,28		1,08
				1006,99		0,58
5	979,29	11/4	2,32	1001,26	11/3	3,1
	979,93		1,88	1001,68		3,26
	980,60		1,34	1002,42		1,43
	981,02		0,28	1002,94		0,22
	981,20		0,64	1003,41		0,41
	981,67		0,8	1004,15		0,66
	981,81		0,29	1004,83		0,33
	982,71		0,21	1006,47		0,26
	982,82		0,25	1006,70		0,55
	983,22		0,47			
	[illegible]34		0,32			
	986,47		0,41			
	986,62		0,22			
6	979,55	13/4	2,75	1000,65	13/4	3,16
	979,99		2,65	1001,36		3,0
	980,45		2,2	1001,75		2,88
	980,88		0,85	1002,44		1,81
	981,16		0,55	1003,99		0,28
	981,41		0,54	1004,70		0,25
	981,69		0,39	1004,94		0,22
	982,03		0,21	1006,42		0,6
	982,32		0,24			
	983,36		0,56			
	985,50		0,83			
7	979.71	15/4	3,6	-------	---	----
	979,93		3,27			
	980,31		3,0			
	980,89		2,7			
	981,50		0,64			
	981,60		0,29			
	982,03		0,29			
	982,99		0,21			
	984,45		0,22			

Figure 11

Distribution des Niveaux d' Energie
de la
Configuration $3d^9\,4f^3$



V-4-3. Caractères Communs aux deux Configurations étudiées.

Nous retiendrons de ce qui précède les points suivants:

1). Pour les deux configurations ionisées $3d^9 4f^2$ et $3d^9 4f^3$, les niveaux d'énergie J se distribuent selon deux domaines dont la largeur totale varie de 5,1 à 6,3 eV pour le praséodyme et de 6,3 à 7,6 eV pour le néodyme.

2). Chacun de ces domaines contient deux groupes de niveaux, nettement mieux séparés dans le praséodyme que dans le néodyme.

3). Dans chaque domaine, le premier groupe concentre le maximum d'intensité sur une largeur voisine de 3 eV alors que le second, distant du premier de quelque 3 à 5 eV, ne représente qu'un pourcentage faible de l'intensité totale.

4). Chaque domaine commence brusquement aux basses valeurs de l'énergie.

5). La distribution des niveaux d'énergie reste cependant assez différente selon qu'on considère le domaine provenant de $^2D_{3/2}$ ou de $^2D_{5/2}$. Ceci est plus net pour le néodyme que pour le praséodyme.

V-5. ETUDE COMPARATIVE DES RESULTATS THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX

Les figures 12 et 13 présentent les spectres photoélectroniques 3d du bromure, de l'oxybromure et du fluorure de praséodyme et de néodyme, et comparativement les distributions des niveaux d'énergie J des configurations ionisées $3d^9 4f^2$ et $3d^9 4f^3$, ainsi que les spectres photoélectroniques 3d du métal.

Le maximum de chaque distribution théorique est déterminé comme l'énergie moyenne du groupe de niveaux le plus intense de cette distribution. La courbe théorique a été ajustée en faisant coïncider cette énergie moyenne avec l'énergie d'ionisation des niveaux $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$ du métal.

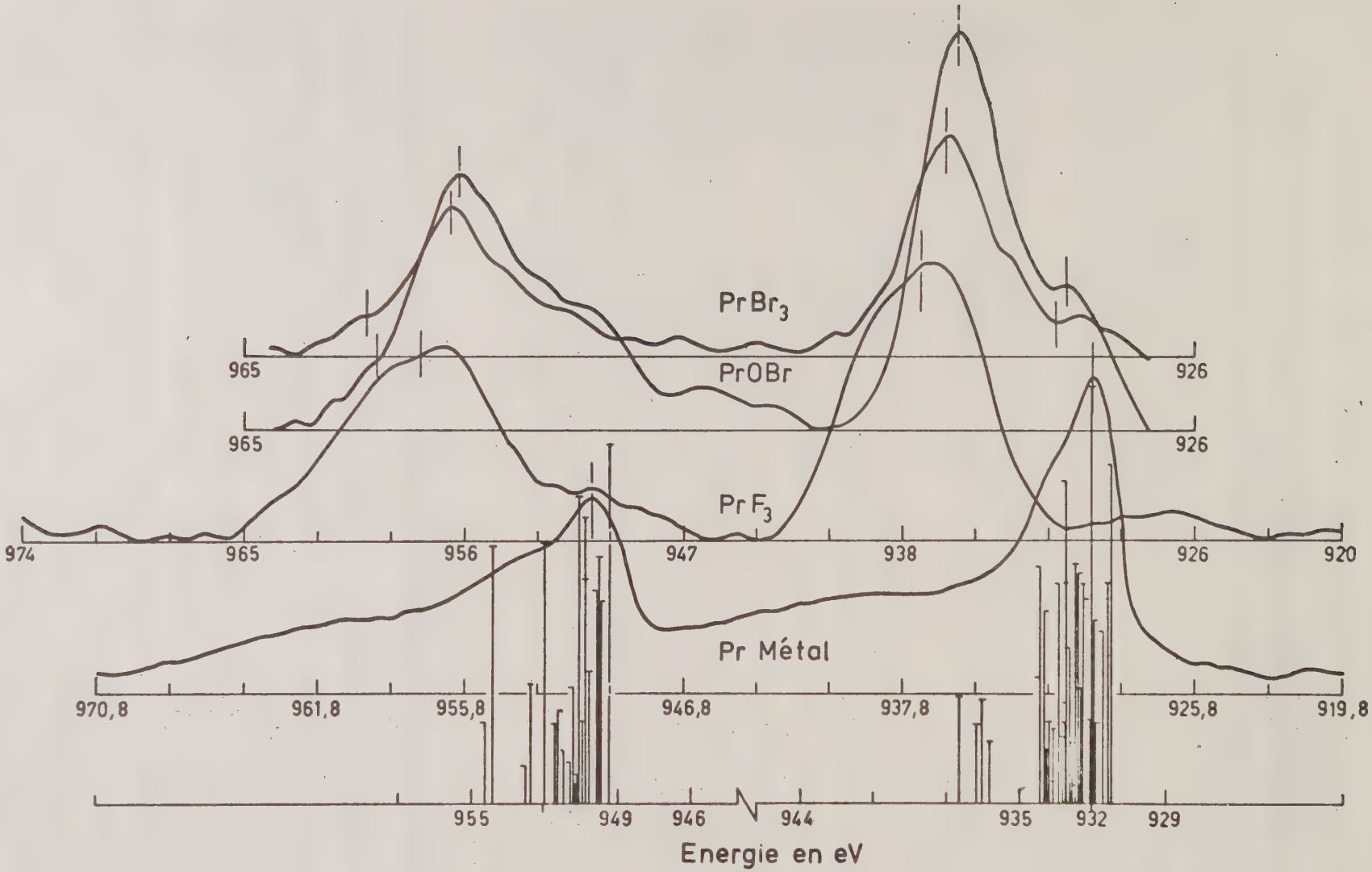


Figure 12.- Comparaison entre les spectres photoélectroniques 3d du Praséodyme Métal, des Bromure, Oxybromure et Fluorure de Praséodyme et la Répartition en Intensité des Niveaux d'Energie - J.

Le spectre 3d du métal reproduit assez étroitement la répartition en intensité des niveaux d'énergie J pour chacun des deux éléments étudiés. Ainsi, les signaux ne s'accompagnent d'aucun épaulement vers les petites énergies (si l'on excepte la présence de signaux parasites dus au rayonnement secondaire $K\alpha_{3,4}$ émis par l'anticathode). Au contraire, ils présentent vers les grandes énergies des épaulements dont l'intensité décroit lentement et qui sont plus marqués pour le praséodyme. Cette décroissance lente de l'intensité vers la gauche traduit la présence des différents niveaux J et leur répartition en énergie. Les signaux $3d_{3/2}$ présentent un épaulement à gauche d'intensité plus forte que celui des signaux $3d_{5/2}$, ce qui correspond à l'augmentation d'intensité calculée pour le deuxième groupe de niveaux d'énergie de la composante $^2D_{3/2}$, ^3H (ou ^4I). Il faut remarquer qu'il existe de plus une contribution non linéaire du bruit de fond à l'intensité qui augmente celle-ci dans un rapport qui n'est pas connu.

Le signal $3d_{5/2}$ du métal est relativement étroit, de l'ordre de 2,1 eV pour le praséodyme et de 3,2 eV pour le néodyme. Notons enfin que l'intervalle observé entre les signaux $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$ du métal est légèrement supérieur à celui calculé à partir de la distribution des niveaux d'énergie J. Ainsi, la distance entre le maximum pondéré des distributions théoriques $^2D_{3/2}$ et $^2D_{5/2}$ est égale à **18** eV pour le praséodyme et environ 2**2,1** eV pour le néodyme, alors que leurs valeurs expérimentales sont respectivement égales à 20,85 eV et 22,05 eV à ±0,05 eV près.

Sur la figure 14, nous avons porté les signaux $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ du néodyme dans le bromure, l'oxybromure et le fluorure ainsi que dans le métal en faisant arbitrairement coïncider les maxima du signal $3d_{5/2}$. Ceci met en évidence la différence de forme très nette qui existe entre ces signaux. Ces différences se retrouvent de manière tout à fait analogue pour le praséodyme.

Les deux premiers composés présentent des signaux 3d à peine plus larges que ceux du métal mais dont la forme est net-

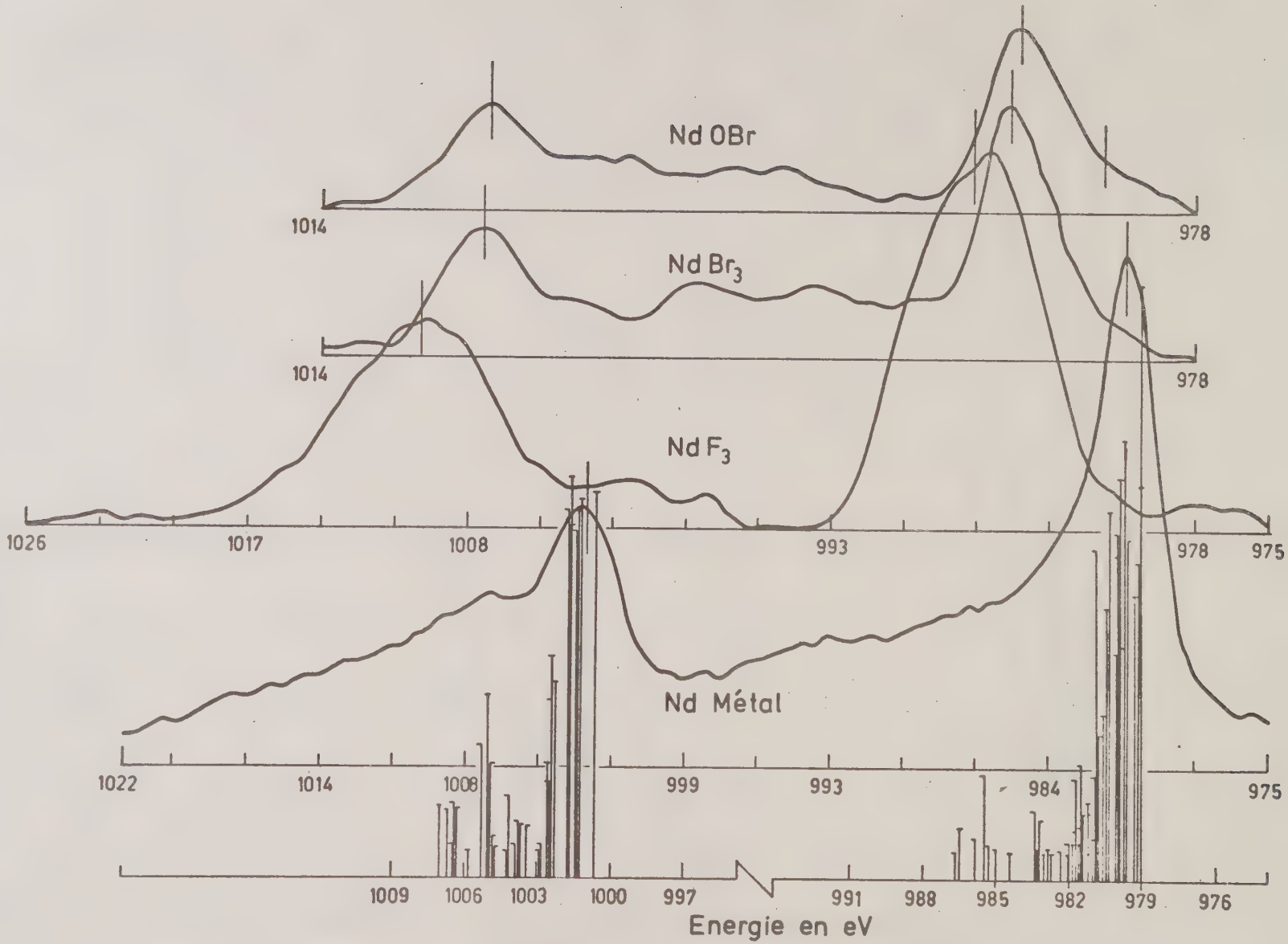


Figure 13.- Comparaison entre les spectres photoélectroniques 3d du Neodyme Metal, des Fluorure, Bromure et Oxybromure de Néodyme et la Répartition en Intensité des Niveaux d'énergie -J.

tement différente. Les largeurs totales à mi-hauteur des signaux $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ sont respectivement égales à 3,8 et 4,0 eV pour le bromure de praséodyme, à 4,4 et 4,9 eV pour son oxybromure, à 3,9 et 5 eV pour le bromure de néodyme et à 3,6 et 3,6 eV pour son oxybromure. Pour ce dernier élément, il apparait des structures faibles entre les signaux $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$; celles-ci sont dues aux signaux Auger KLL du carbone et leur présence explique la moins bonne résolution du signal $3d_{3/2}$.

Les signaux s'accompagnent d'une épaule à gauche, nettement plus marquée pour le signal $3d_{3/2}$ que pour le signal $3d_{5/2}$, comme dans le métal. Ils présentent en outre une épaule nettement marquée à droite (cf. Fig. 12 et 13), dont l'intensité est plus grande dans l'oxybromure. Soulignons qu'aucune structure n'apparait à droite dans le spectre du métal.

Les déplacements observés vers les grandes énergies entre les signaux $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ des composés et du métal sont respectivement égaux à 6,2 et 5,75 eV pour le bromure de praséodyme et à 6,0 et 5,55 eV pour son oxybromure. Pour le néodyme, ces déplacements sont respectivement 4,45 et 4,4 eV pour le bromure et 4,2 et 4,5 eV pour l'oxybromure. Notons que l'intervalle $3d_{5/2}$-$3d_{3/2}$ est égal à 20,4 ± 0,1 eV pour les deux composés de praséodyme et à 22,2 ± 0,2 eV pour ceux de néodyme.

Nous concluons que pour le bromure et l'oxybromure, les signaux 3d reproduisent bien la distribution des niveaux d'énergie J, mais qu'il s'accompagnent de satellites d'énergie d'ionisation inférieure à celle des signaux principaux.

Les signaux observés pour les fluorures ont une forme très différente des précédents: ils sont beaucoup plus larges (cf. Fig. 12, 13 et 14) et semblent formés de deux composantes d'intensités comparables. Si l'on se réfère à la composante la plus intense, la seconde est située à gauche.

Les signaux $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ du praséodyme se déplacent respectivement de 7,5 et 7,55 eV vers les grandes énergies lorsqu'on

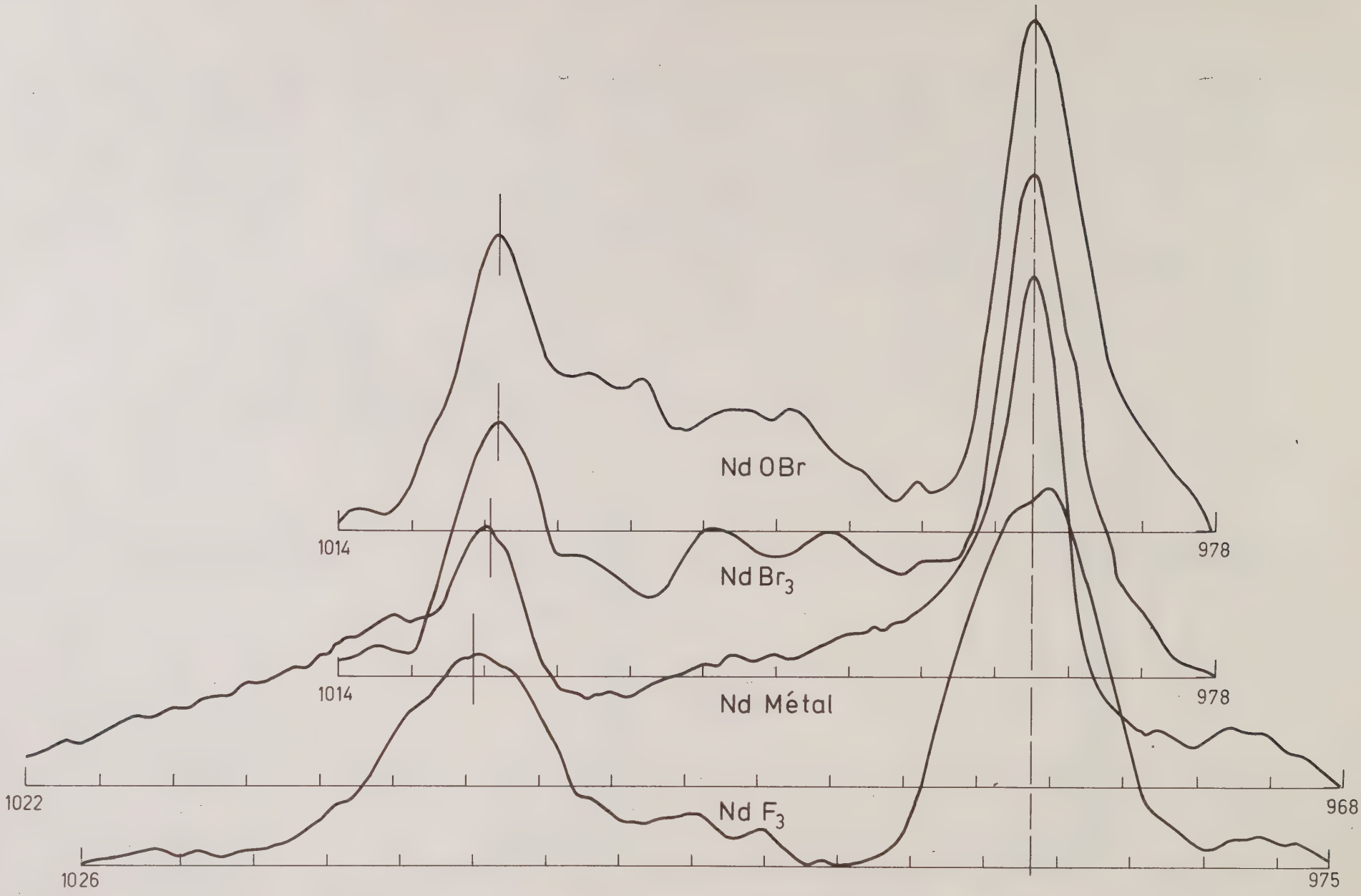


Figure 14.- Superposition Comparative des Spectres Photoélectroniques 3d des Oxybromure et Bromure de Néodyme, du Néodyme Métal et du Fluorure de Néodyme (obtenue par coïncidence des signaux $3d_{5/2}$).

passe du métal au fluorure. Pour le néodyme, ces valeurs deviennent respectivement égales à 5,85 et 6,7 eV. Notons que l'intervalle $3d_{5/2}$-$3d_{3/2}$ est égal à 20,8 eV pour le fluorure de praséodyme et à 22,9 eV pour celui de néodyme.

Les spectres 3d enregistrés pour les autres composés de praséodyme et de néodyme (cf. Fig. 8 et 9) ont une forme beaucoup plus comparable à celle du bromure ou de l'oxybromure que du fluorure, et ils présentent tous des satellites à droite.

CHAPITRE VI

CONCLUSION

Nos recherches ont eu pour thème l'analyse des spectres de photoélectrons 3d du lanthane, du cérium, du praséodyme et du néodyme dans une trentaine de leurs composés.

Beaucoup d'études avaient été faites pour les spectres de photoélectrons 2p des métaux de transition dans des composés très divers sans toutefois apporter de réponse claire au problème de l'interprétation des structures observées. Il était intéressant d'analyser comparativement les spectres des terres rares légères et d'essayer de répondre à certaines des questions que soulèvent la présence dans ces spectres de signaux secondaires ainsi que la variation de leur intensité à la fois pour un même ion de terre rare en fonction des ligandes et pour différents ions de terre rare entourés d'un même ligande.

Le premier élément étudié a été le lanthane: des signaux secondaires ont été observés vers les grandes énergies de liaison dans les spectres 3d d'une trentaine de composés de cet élément. Leur présence était a priori difficile à comprendre puisque le lanthane est diamagnétique et possède une sous-couche 4f vide. Le processus qui est invoqué pour en rendre compte est un transfert électronique par effet "shake-up" à partir d'une orbitale moléculaire délocalisée des ligandes (λ) vers une orbitale 4f du lanthane. Ce transfert se produit simultanément au processus de photoémission et conduit à un état final de configuration $3d^9 4f^1 \lambda^{n-1}$.

Un tel transfert doit dépendre de l'intégrale de recouvrement entre l'orbitale 4f et les orbitales du ligande. Nous avons montré qu'il en est bien ainsi: en effet, d'après nos résultats

expérimentaux, l'intensité des satellites est fonction des ligandes et elle est d'autant plus élevée que la liaison est plus covalente. De plus, classant les ligandes en fonction du rapport d'intensité satellite-pic principal, nous avons obtenu une série qui suit bien la série néphélauxétique. Par contre, la distance ΔE entre le pic principal et le satellite n'obéit pas à la même loi de variation. Cette distance dépend non seulement de l'intégrale de recouvrement, mais encore de propriétés telles que le potentiel de Madelung ou la distance internucléaire. ΔE est de l'ordre de 3,5 eV pour la plupart des composés oxygénés du lanthane (III). Elle devient 3,9 eV pour le fluorure et 2,8 eV pour le ferrocyanure (cf. Tableaux 1 et 5). Ces distances sont comparables aux énergies de transfert E_t calculées pour les complexes de cérium (IV) formés avec les mêmes ligandes. On sait indépendamment qu'il existe une analogie entre le lanthane (III) ionisé dans l'une de ses sous-couches internes, 3d par exemple, et le cérium (IV) (51). Par ailleurs, l'électronégativité optique du lanthane, χ_{opt}, (non corrigée des effets relativistes) est de l'ordre de 2,1 (86). L'énergie de transfert électronique, calculée à partir de l'expression

$$3{,}7\ (\ \chi_{opt}(X) - \chi(M)\ )\ eV,$$

prend les valeurs suivantes: 6,7 eV pour le fluorure, 4,1 eV pour l'oxyde, 3,3 eV pour le chlorure et 2,6 eV pour le bromure. Nous constatons que l'écart entre les valeurs expérimentales et calculées est plus grand pour le fluorure de lanthane que pour les autres composés.

On peut s'attendre à ce que les distances ΔE soient inférieures d'un eV dans le cérium (III) et de 2 eV dans le praséodyme et le néodyme à celles que nous avons trouvées pour le lanthane pour les mêmes ligandes (31,88,106). Si ceci était vrai, on devrait trouver pour les composés de praséodyme et de néodyme des satellites de transfert électronique situés à gauche du pic principal, très près de celui-ci, et donc difficiles à résoudre.

Nous avons effectivement observé des signaux secondaires dans les spectres 3d des composés de cérium, de praséodyme et de néodyme, mais ceux-ci sont situés à une énergie d'ionisation plus faible que celle des signaux principaux. Ce fait expérimental apparait lié à la présence d'un ou plusieurs électrons 4f et nous avons tout d'abord envisagé que ces signaux secondaires étaient dus aux effets de démultiplication associés aux configurations ionisées $3d^9 4f^q$ (q = 1, 2 ou 3). Nous avons montré que les niveaux d'énergie J des configurations $3d^9 4f^2$ et $3d^9 4f^3$ et leurs répartitions en intensité reproduisent bien les spectres de photoélectrons 3d du praséodyme et du néodyme métalliques. Or aucun signal n'apparait vers les petites énergies ni dans les spectres du métal, ni dans la répartition d'intensité théorique. Les structures observées pour les composés des trois terres rares ne peuvent donc pas s'interpréter par une démultiplication due à la configuration de l'état final.

Les caractéristiques de ces structures secondaires sont les suivantes: elles sont situées à droite des pics principaux, c'est-à-dire vers les petites énergies de liaison; leur distance aux signaux principaux est dans la plupart des cas supérieure à celle observée avec le lanthane, pour un même ligande et leur intensité varie en fonction des ligandes presqu'à l'inverse de la variation trouvée pour le lanthane. Enfin, la variation de l'intensité avec les ligandes est très analogue du cérium au néodyme.

Nous avons suggéré pour expliquer ces satellites deux hypothèses. Dans la première, nous supposons que la stabilisation de la sous-couche 4f qui a lieu en présence du trou profond est suffisamment forte pour conduire à une inversion de l'ordre des orbitales 4f par rapport aux orbitales moléculaires délocalisées. Ceci aurait pour effet d'augmenter le nombre d'électrons 4f. Ces électrons étant fortement localisés font davantage écran à la charge du noyau que les électrons des orbitales λ et l'énergie d'ionisation des électrons 3d se trouverait diminuée; le

satellite se présenterait alors à une énergie d'ionisation plus faible que le pic principal. Cette hypothèse expliquerait la position des satellites et l'inversion observée expérimentalement pour leur variation d'intensité en fonction des ligandes.

L'autre hypothèse consisterait à supposer que, pour ces trois terres rares, le signal le plus faible, situé à droite, serait en fait le signal principal et inversement. Le satellite s'expliquerait toujours par un transfert électronique conduisant à la configuration excitée $3d^9 4f^{q+1}\underline{\lambda}^{n-1}$; mais dans ce cas, la probabilité de ce transfert serait si forte que le "satellite" serait plus intense que le signal principal qui correspond à l'état final $3d^9 4f^q \underline{\lambda}^n$. Selon cette hypothèse, l'intensité du satellite augmenterait donc du lanthane au néodyme, alors que le signal principal disparaitrait progressivement. Cette disparition serait totale à partir du samarium pour lequel les signaux observés sont symétriques. De plus, pour le néodyme, aucune structure n'est observée avec les anions fumarate, acétylacétonate, oxalate et ferrocyanure. Ce fait démontrerait que pour ces composés, le signal $3d^9 4f^{q+1}\underline{\lambda}^{n-1}$ serait déjà le seul observable.

Le renversement observé dans la variation de l'intensité des satellites en fonction des ligandes lorsqu'on passe du lanthane au cérium, au praséodyme et au néodyme, pourrait s'expliquer dans cette deuxième hypothèse mais il faudrait comprendre pourquoi la probabilité de transfert électronique par effet "shake-up" deviendrait tellement grande lorsque le nombre d'électrons 4f augmente. De plus, la variation observée pour la distance ΔE du satellite au pic principal resterait inexpliquée.

Il semble donc qu'une stabilisation des orbitales 4f en présence du trou 3d doive intervenir pour expliquer les phénomènes observés. Cependant, il est difficile de conclure de manière définitive sur ce point sans apport expérimental ou théorique supplémentaire. Il serait en particulier nécessaire de pouvoir disposer de calculs théoriques de la structure électronique de quelques composés simples, avant et après formation du trou 3d.

Des calculs de ce type ont été abordés dans le laboratoire du Pr. JØRGENSEN par la méthode de la diffusion multiple Xα. Ils mettent en évidence l'existence d'un transfert d'électrons du ligande vers l'ion central dans le fluorure de lanthane ainsi que dans les fluorures de cérium (III) et (IV). Mais il faut remarquer que les fluorures ont un comportement anormal. Le fluorure de cérium est en effet le seul composé de cérium à présenter un signal secondaire vers la gauche. Quant aux signaux des fluorures de praséodyme et de néodyme, ils sont très larges et légèrement asymétriques vers la gauche. Cette grande largeur pourrait être due soit à la présence d'un satellite d'intensité comparable à celle du signal principal, mais dont la position par rapport à ce pic resterait à définir, soit aux divers effets d'élargissement possibles dans de tels composés: démultiplication des niveaux d'énergie J, effets d'hétérogénéité des sites cristallins ou de la charge positive présente à la surface de l'échantillon, effet intrinsèque lié au principe de Franck et Condon.

Il faudrait donc disposer de calculs de la structure électronique pour d'autres composés que ceux cités. Toutefois, il est important de souligner que ces premiers calculs mettent en évidence au cours de la formation du trou 3d une plus grande localisation des orbitales 4f que des orbitales des ligandes ce qui va dans le sens de l'interprétation proposée.

En conclusion, si la présence, au cours de la photoionisation 3d, d'un transfert électronique par effet "shake-up" permet d'expliquer les spectres des composés de lanthane, il semble difficile que cette interprétation puisse à elle seule rendre compte de l'ensemble des résultats observés pour les spectres 3d des composés de cérium, de praséodyme et de néodyme, et une perturbation de la structure électronique qui ne s'accompagne pas d'excitation, doit aussi intervenir pour expliquer nos résultats expérimentaux.

BIBLIOGRAPHIE

1- K. SIEGBAHN, C. NORDLING, A. FAHLMAN, R. NORDBERG, K. HAMRIN, J. HEDMAN, G. JOHANSSON, T. BERGMARK, S.E. KARLSSON, I. LINDGREN et B. LINDGREN, " ESCA- Atomic, Molecular and Solid-- State Structures Studied by Means of Electron Spectroscopy ", Almgrist & Wiksell, Stockholm, 1967.

2- K. SIEGBAHN, C. NORDLING, G. JOHANSSON, J. HEDMAN, P.F. HEDEN, K. HAMRIN, U. GELIUS, T. BERGMARK, L.O. WERNE, R. MANNE et Y. BAER, " ESCA Applied to Free Molecules ", North-Holland Publ., Amsterdam, 1969.

3- D.A. SHIRLEY, Ed., " Electron Spectroscopy ", North-Holland Publ., Amsterdam, 1972.

4- Proceedings of Discussions Faraday Society, 54 (1973) et 60 (1976).
- Specialist Periodical Reports of The Chemical Society, Vol. 1 (1972) et Vol. 2 et 3 (1973 et 1974).

5- Proceedings of The International Conference on Electron Spectroscopy, Namur 1974, publiés par J. Electron Spectroscopy, 5 (1974).

6- C.K. JØRGENSEN et H. BERTHOU, Mat. Fys. Medd. Danske Vid. Selskab, 38, no. 15 (1972).

7- H. SIEGBAHN, L. ASPLUND, P. KELVFVE et K. SIEGBAHN, J. Electron Spectroscopy, 7 (1975) 11.

8- H. FELLNER-FELLDEGG, H. SIEGBAHN, L. ASPLUND, P. KELVFVE et K. SIEGBAHN, J. Electron Spectroscopy, 7 (1975) 421.
- B. LINDBERG, L. ASPLUND, H. FELLNER- FELDEGG, P. KELVFVE, H. SIEGBAHN et K. SIEGBAHN, Chem. Phys. Letters, 39 (1976) 8.

9- D.W. TURNER, C. BAKER, A.D. BAKER et C.R. BRUNDLE, " Molecular Photoelectron Spectroscopy ", Wiley (Interscience), New-York, 1970.

10- R.T. POOLE, J. LIESEGANG, R.C.G. LECKEY, J.G. JENKIN et J.B. PEEL, Phys. Rev., B13 (1976) 896.

- C.S. FADLEY et D.A. SHIRLEY, J. Research, N.B.S., 74A (1970) 543.

11- C.R. BRUNDLE et A.F. CARLEY, Chem. Phys. Letters, 31 (1975) 423 et Discuss. Faraday Soc., 60 (1976) 51.
- C.R. BRUNDLE, J. Electron Spectroscopy, 5 (1974) 291 et 7 (1975) 484.

12- A. BARRIE et C.R. BRUNDLE, J. Electron Spectroscopy, 5 (1974) 321.

13- U. GELIUS, J. Electron Spectroscopy, 5 (1974) 985.

14- R.E. WATSON et M.L. PERLMAN, Structure & Bonding, 24 (1975) 83.
- J.S. BRINEN, Acc. Chem. Res., 9 (1976) 86.

15- M.S. BANNA et D.A. SHIRLEY, J. Chem. Phys., 63 (1975) 4759 et J. Electron Spectroscopy, 8 (1976) 255.

16- D.A. ALLISON et R.G. CAVELL, J.C.S. Trans. Faraday Soc., 1 (1976) 118.

17- A.L. ROBINSON, Science, 190 (1975) 1074.

18- T. SAGAWA, J. Electron Spectroscopy, 5 (1974) 551.
- I. LINDAU, P. PIANETTA, K.Y. YU et W.E. SPICER, Phys. Rev., B13 (1976) 492.

19- D.J. FABIAN et L.M. WATSON, " Band Structure Spectroscopy of Metals and Alloys ", Academic Press, London, 1973.
- C.S. FADLEY, Progress in Solid State Chemistry, Eds. G. Somorjai et J. McCaldin, Pergamon Press, à paraitre.

20- C.D. WAGNER, Anal. Chem., 44 (1972) 1050.

21- C.K. JØRGENSEN et H. BERTHOU, Discuss. Faraday Soc., 54 (1973) 269,et
- H. BERTHOU et C.K. JØRGENSEN, Anal. Chem., 47 (1975) 482.

22- W.J. CARTER, G.K. SCHWEITZER et T.A. CARLSON, J. Electron Spectroscopy, 5 (1974) 827.

23- H. EBEL et M.F. EBEL, X-Ray Spectrom., 2 (1973) 19.
- M.F. EBEL, J. Electron Spectroscopy, 5 (1974) 837.

24- V.I. NEFEDOV, N.P. SERGUSHIN, J.M. BAND et M.B. TRZHASKOVSKAYA, J. Electron Spectroscopy, 2 (1973) 383 et 7 (1975) 175.

25- J.J. HUANG et F.O. ELLISON, Chem. Phys. Letters, 25 (1974) 43.
- R.S. SWINGLE II, Anal. Chem., 47 (1975) 21.

26- KUNG T.NG et D.M. HERCULES, J. Electron Spectrocopy, 7 (1975) 257.

27- G.K. WERTHEIM et S. HÜFNER, J. Inorg. Nucl. Chem., (1975)

28- M. JANGHORBANI, M. VALLI et K. STARKE, Anal. Chem., 47 (1975) 2000.

29- L.N. KRAMER et M.P. KLEIN, J. Chem. Phys., 51 (1969) 3618.

30- C.K. JØRGENSEN, Chimia (Suisse), 25 (1971) 213.

31- C.K. JØRGENSEN, " Oxidation Numbers and Oxidation States ", Springer Verlag, Berlin, 1969 et " Modern Aspects of Ligand Field Theory ", North-Holland Publ., Amsterdam, 1971.

32- C.D. WAGNER, Anal. Chem., 44 (1972) 967 et Discuss. Faraday Soc., 60 (1976) 291; C.D. WAGNER et P. BILOEN, Surface Science, 35 (1973) 82.
- G. SCHÖN, Surface Science, 35 (1973) 96 et Acta Chem. Scand., 27 (1973) 2623.
- S.P. KOWALCZYK, R.A. POLLAK, F.R. McFEELY, L. LEY et D.A. SHIRLEY, Phys. Rev., B8 (1973) 2387.

33- C.K. JØRGENSEN et H. BERTHOU, Chem. Phys. Letters, 25 (1974) 21 et Phys. Fennica, 9, S 1 (1974) 321.

34- H. BERTHOU et C.K. JØRGENSEN, J. Electron Spectroscopy, 5 (1974) 935.

35- D.A. SHIRLEY, Chem. Phys. Letters, 17 (1972) 312.

36- L. LEY, S.P. KOWALCZYK, F.R. McFEELY, R.A. POLLAK et D.A. SHIRLEY, Phys. Rev., B8 (1973) 2392.
- S.P. KOWALCZYK, L. LEY, F.R. McFEELY, R.A. POLLAK et D.A. SHIRLEY, Phys. Rev., B9 (1974) 381.
- S.P. KOWALCZYK, L. LEY, R.L. MARTIN, F.R. McFEELY et D.A. SHIRLEY, Discuss. Faraday Soc., 60 (1976) 7.

- R. HOOGEWIJS, L. FIERMANS et J. VENNIK, Chem. Phys. Letters, 37 (1976) 87.

37- T. KOOPMANS, Physica (Utrecht), 1 (1933) 104.

38- C.S. FADLEY et D.A. SHIRLEY, Phys. Rev., A2 (1970) 1109.

39- J.C. HELMER, J. Electron Spectroscopy, 1 (1973) 259.

40- C.S. FADLEY, D.A. SHIRLEY, A.J. FREEMAN, P.S. BAGUS et J.V. MALLOW, Phys. Rev.Letters, 23 (1969) 1397.

41- J.C. CARVER, G.K. SCHWEITZER et T.A. CARLSON, J. Chem. Phys., 57 (1972) 973.

42- S.P. KOWALCZYK, L. LEY, R.A. POLLAK, F.R. McFEELY et D.A. SHIRLEY, Phys. Rev., B7 (1973) 4009.
- S.P. KOWALCZYK, L. LEY, F.R. McFEELY et D.A. SHIRLEY, Phys. Rev., B 11 (1975) 1721.

43- M. OKUSAWA, T. ISHII et T. SAGAWA, Phys. Fennica, 9, S 1 (1974) 298.

44- R.L. COHEN, G.K. WERTHEIM, A. ROSENCWAIG et H.J. GUGGENHEIM, Phys. Rev., B5 (1972) 1037.

45- E.U. CONDON et G.H. SHORTLEY, " Theory of Atomic Spectra ", 2ème Ed., Cambridge University Press, 1953.

46- P.S. BAGUS, A. FREEMAN et F. SASAKI, Phys. Rev. Letters, 30 (1973) 850.
- P.S. BAGUS, " X-Ray Spectra and Electronic Structure of Matter", Proceedings of The International Symposium, Münich 1973, Faessler et Wiech, 1973, Vol. 1, p. 256.
- P.S. BAGUS et U.I. WAHLGREN, Phys. Fennica, 9, S 1 (1974) 295.

47- E.K. VIINIKKA et Y. ÖHRN, Phys. Fennica, 9, S 1 (1974) 304 et Phys. Rev., B 11 (1975) 4168.
- E.K. VIINIKKA et S. LARSSON, J. Electron Spectroscopy, 7 (1975) 163.

48- R.P. GUPTA et S.K. SEN, Phys. Rev., B 10 (1974) 71 et B 12 (1975) 15; Bull. Am. Phys. Soc., 20 (1975) 680.

- H. BASCH, J. Electron Spectroscopy, 5 (1974) 463 et Chem. Phys. Letters, 20 (1973) 233.

49- S. SUGANO, NATO Advanced Institute on Spectroscopy of Excited States, Erice (Sicily), June 1975, à paraitre chez Plenum Press.

- S. ASADA, C. SATOKO et S. SUGANO, J. Phys. Soc. Japan, 38 (1975) 855.

- S. ASADA et S. SUGANO, Technical Report of I.S.S.P., University of Tokyo, Ser. A, No.750, (1976).

50- P.A. COX et F.A. ORCHARD, Chem. Phys. Letters, 7 (1970) 273.

- P.A. COX, S. EVANS et F.A. ORCHARD, Chem. Phys. Letters, 13 (1972) 386.

- P.A. COX, Y. BAER et C.K. JØRGENSEN, Chem. Phys. Letters, 22 (1973) 433.

- P.A. COX, Structure & Bonding, 24 (1975) 59.

51- P. POLITZER et K.C. DAIKER, Chem. Phys. Letters, 20 (1973) 309.

52- T. ÅBERG, Ann. Acad. Scient. Fenn., A308 (1969) et Phys. Rev., 156 (1967) 35.

53- R. MANNE et T. ÅBERG, Chem. Phys. Letters, 7 (1970) 282.

54- L.J. MATIENZO, L. YIN, S.O. GRIM et W.E. SWARTZ, Inorg. Chem., 12 (1973) 2762.

55- L. YIN, I. ADLER, T. TSANG, L.J. MATIENZO et S.O. GRIM, Chem. Phys. Letters, 24 (1974) 81.

56- D.C. FROST, C.A. McDOWELL et I.S. WOOLSEY, Chem. Phys. Letters, 17 (1972) 320.

- D.C. FROST, A. ISHITANI et C.A. McDOWELL, Mol. Phys., 24 (1972) 861.

57- C.S. FADLEY, Chem. Phys. Letters, 25 (1974) 225, et "Electron Spectroscopy", Ed. D.A. Shirley, North-Holland Publ., Amsterdam, 1972, p.781.

58- T. NOVAKOV, Phys. Rev., B3 (1971) 2693.

- T. NOVAKOV et R. PRINS, "Electron Spectroscopy", Ed. D.A. Shirley, North-Holland Publ., Amsterdam, 1972, p.821.

59- T. ROBERT et G. OFFERGELD, Chem. Phys. Letters, 29 (1974) 606.

60- D.A. SHIRLEY, Chem. Phys. Letters, 16 (1972) 220.
- D.W. DAVIS et D.A. SHIRLEY, Chem. Phys. Letters, 15 (1972) 185.
- H. CITRIN et D.R. HAMAN, Chem. Phys. Letters, 22 (1973) 301 et Phys. Rev., B 10 (1974) 4948.

61- T. ROBERT, Chem. Phys., 8 (1975) 123 et J. Micr. Spectr. Elect. (France), 1 (1976) 201.

62- K.S. KIM et R.E. DAVIS, J. Electron Spectroscopy, 1 (1972/73) 251
- K.S. KIM, J. Electron Spectroscopy, 3 (1974) 217.

63- T.A. CARLSON, J.C. CARVER, L.J. SAETHRE, F. GARCIA SANTIBANEZ et G.A. VERNON, J. Electron Spectroscopy, 5 (1974) 247.
- T.A. CARLSON et C.W. NESTOR, Phys. Rev., A8 (1973) 2887.
- D.P. SPEARS, H.J. FISHBECK et T.A. CARLSON, Phys. Rev., A9 (1974) 1603.
- G.A. VERNON, G. STUCKY et T.A. CARLSON, Inorg. Chem., 15 (1976) 278.

64- S. LARSSON, Chem. Phys. Letters, 32 (1975) 401 et 40 (1976) 362 ; J. Electron Spectroscopy, 8 (1976) 171.

65- A. ROSENCWAIG, G.K. WERTHEIM et H.J. GUGGENHEIM, Phys. Rev. Letters, 27 (1971) 479.
- G.K. WERTHEIM et A. ROSENCWAIG, Phys. Rev. Letters, 26 (1971) 1179.

66- C. BONNELLE et C.K. JØRGENSEN, J. Chim. Phys. Physico Chim. Biol., 61 (1964) 826.

67- K.S. KIM, Chem. Phys. Letters, 26 (1974) 234 et Phys. Rev., B 11 (1975) 2177.

68- J. ESCARD, G. MAVEL, J.E. GUERCHAIS et R. KERGOAT, Inorg. Chem., 14 (1974) 695.

69- D. BRIGGS et V.A. GIBSON, Chem. Phys. Letters, 25 (1974) 493.

70- B. WALBANK, C.E. JOHNSON et I.G. MAIN, J. Phys. C, (1973) L340 et L493; J. Electron Spectroscopy, 5 (1974) 259.

71- I. IKEMOTO, K. ISHII, H. KURODA et J.M. THOMAS, Chem. Phys. Letters, 28 (1974) 55.
- I. IKEMOTO, K. ISHII, S. KINOSHITA, T. FUJIKAWA et H. KURODA, Chem. Phys. Letters, 38 (1976) 467.

72- K.S. KIM et N. WINOGRAD, Chem. Phys. Letters, 31 (1975) 312.

73- C.D. GARNER, I.H. HILLIER, F.E. MABBS et M.F. GUEST, Chem. Phys. Letters, 32 (1975) 224.
- L.J. AARONS, M.F. GUEST, M.B. HALL et I.H. HILLIER, J.C.S. Trans. Faraday Soc. II, 69 (1973) 563.

74- C.K. JØRGENSEN, "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes", Pergamon Press, Oxford, 1962.

75- C.K. JØRGENSEN, Adv. Chem. Phys., 5 (1963) 33.

76- A. HAMNETT, Discuss. Faraday Soc., 54 (1973) 251.

77- C.K. JØRGENSEN et H. BERTHOU, Chem. Phys. Letters, 13 (1972) 186.

78- G.K. WERTHEIM, R.L. COHEN, A. ROSENCWAIG et H.J. GUGGENHEIM, "Electron Spectroscopy", Ed. D.A. Shirley, North-Holland Publ., Amsterdam, 1972, p. 813.

79- A.J. SIGNORELLI et R.G. HAYES, Phys. Rev., B8 (1972) 1913.

80- S.P. KOWALCZYK, N. EDELSTEIN, F.R. McFEELY, L. LEY et D.A. SHIRLEY, Chem. Phys. Letters, 29 (1974) 491.

81- S. SUZUKI, T. ISHII et T. SAGAWA, Physica Fennica, 9, S 1 (1974) 310 et J. Chem. Soc. Japan, à paraitre.

82- I. NAGAKURA, T. ISHII et T. SAGAWA, J. Phys. Soc. Japan, 33 (1972) 754.

83- Y. BAER, communication privée.

84- R.A. POLLAK, L. LEY, F.R. McFEELY, S.P. KOWALCZYK et D.A. SHIRLEY, Phys. Rev., B8 (1973) 3583 et J. Electron Spectroscopy, 3 (1974) 381.

85- C.K. JØRGENSEN, Progr. Inorg. Chem., 12 (1970) 101.
- H.E. HOEFDRAAD, J. Inorg. Nucl. Chem., 37 (1975) 1917.

86- J.L. RYAN et C.K. JØRGENSEN, J, Phys. Chem., 70 (1966) 2845.

87- C.K. JØRGENSEN, Mol. Phys., 5 (1962) 271 et " Orbitals in Atoms and Molecules ", Academic Press, London, 1962.

88- C.K. JØRGENSEN, Structure & Bonding, 13 (1973) 200; 22 (1975) 50 et 24 (1975) 1.

89- S. SUSUKI, I. NAGAKURA, T. ISHII, T. SATOH et T. SAGAWA, Phys. Letters, 41A (1972) 95.

90- G. JOHANSSON, J. HEDMAN, A. BERNDTSSON, M. KLASSON et R. NILSSON, J. Electron Spectroscopy, 2 (1973) 295.

91- C.R. GINNARD et W.M. RIGGS, Anal. Chem., 46 (1974) 1306.

92- D.S. URCH et M. WEBBER, J. Electron Spectroscopy, 5 (1974) 791.

93- T.D. THOMAS, J. Chem. Phys., 52 (1970) 1373.

94- C.K. JØRGENSEN et H. BERTHOU, Chem. Phys. Letters, 31 (1975) 416.

95- W. BREMSER et F. LINNEMANN, Chemiker Zeitung, 95 (1971) 1011.

96- J.P. CONTOUR et G. MOUVIER, J. Electron Spectroscopy, 7 (1975) 85.

97- C.K. JØRGENSEN, L. BALSENC et H. BERTHOU, Chimia (Suisse), 27 (1973) 384.

98- H. BERTHOU et C.K. JØRGENSEN, en préparation.

99- L. BALSENC, H. BERTHOU et C.K. JØRGENSEN, Chimia (Suisse), 29 (1975) 64.

100- H. BERTHOU, C.K. JØRGENSEN et C. BONNELLE, Chem. Phys. Letters, 38 (1976) 199.

101- P. CARO, J.C. ACHARD et O. de POUS, Colloques Internationaux du CNRS (France), 180, Tome 1 (1970) 285.

102- P. CARO, N.B.S. Special Publication (USA) 364, Proceedings of 5th Solid State Chemistry Material Research Symposium, July 1972.

103- C.K. JØRGENSEN, Progr. Inorg. Chem., 4 (1962) 73.

104- C.K. JØRGENSEN, Helv. Chim. Acta, Fasc. extraord. Alfred Werner (1967) 131.

105- C.K. JØRGENSEN, R. PAPPARLADO et H.H. SCHMIDTKE, J. Chem. Phys., 39 (1963) 1422.

106- C.K. JØRGENSEN, Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, " Seltene Erden ", Teil B, Lieferung 1, 1976, à paraitre.

107- C.K. JØRGENSEN, Chimia (Suisse), 28 (1974) 6 et 27 (1973) 203.

108- S.P. SINHA, Structure & Bonding, 25 (1976) 69.

109- V.A. GUBANOV,J. WEBER et J.W.D. CONNOLLY, J. Chem. Phys., 63 (1975) 1455.
- J. WEBER et J.W.D. CONNOLLY, Int. J. Quant. Chem. Symp., à paraitre.
- J. WEBER, H. BERTHOU et C.K. JØRGENSEN, en préparation.

110- J.C SLATER et K.H. JOHNSON, Phys. Rev., B5 (1972) 844.

111- J.C. SLATER, Advan. Quantum Chem., 6 (1972) 1.

112- K.H. JOHNSON, Advan. Quantum Chem., 7 (1973) 143.

113- J. SUGAR, Phys. Rev., B5 (1972) 1785 et A6 (1972) 1764.

114- J.L. DEHMER et A.F. STARACE, Phys. Rev., B5 (1972) 1792.

115- C. BONNELLE, R.C. KARNATAK et J. SUGAR, Phys. Rev., A9 (1974) 1920.

116- R.E. TREES, J. Opt. Soc. Amer., 54 (1964) 651.

117- J.C. SLATER, Phys. Rev., 34 (1929) 1293.

118- G. RACAH, Phys. Rev., 61 (1942) 186; 62 (1942) 438; 63 (1942) 367 et 76 (1949) 1352.

119- B.R. JUDD, " Operator Techniques in Atomic Spectroscopy ", McGraw-Hill, New-York, 1963.

120- B.G. WYBOURNE, " Spectroscopic Properties of Rare Earths ", Interscience (J. Wiley), New-York, 1965.

121- G.H. DIEKE, " Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals ", Interscience (J.Wiley), New-York, 1968.

122- K.N.R. TAYLOR et M.I. DARBY, "Physics of Rare Earths Solids ", Chapman & Hall, London, 1972.

123- F. HUND, " Linien Spektren und Periodisches System der Elemente ", Springer, Berlin, 1927.

124- N. SPECTOR, C. BONNELLE, G. DUFOUR, C.K. JØRGENSEN et H. BERTHOU, Chem. Phys. Letters, 41 (1976) 199.